



PRODUÇÃO DE BIOCOMBUSTÍVEIS A PARTIR DA HIDRODESOXIGENAÇÃO
DE MOLÉCULAS DERIVADAS DA PIRÓLISE DA BIOMASSA EMPREGANDO
Mo₂C SUPORTADO

Marta Albuquerque Machado

Tese de Doutorado apresentada ao Programa de
Pós-graduação em Engenharia Química, COPPE,
da Universidade Federal do Rio de Janeiro, como
parte dos requisitos necessários à obtenção do
título de Doutor em Engenharia Química.

Orientador: Victor Luis dos Santos Teixeira da
Silva

Rio de Janeiro
Fevereiro de 2018

PRODUÇÃO DE BIOCOMBUSTÍVEIS A PARTIR DA HIDRODESOXIGENAÇÃO
DE MOLÉCULAS DERIVADAS DA PIROLÍSE DA BIOMASSA EMPREGANDO
Mo₂C SUPORTADO

Marta Albuquerque Machado

TESE SUBMETIDA AO CORPO DOCENTE DO INSTITUTO ALBERTO LUIZ
COIMBRA DE PÓS-GRADUAÇÃO E PESQUISA DE ENGENHARIA (COPPE) DA
UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO DE JANEIRO COMO PARTE DOS
REQUISITOS NECESSÁRIOS PARA A OBTENÇÃO DO GRAU DE DOUTOR EM
CIÊNCIAS EM ENGENHARIA QUÍMICA.

Examinada por:

Prof. Victor Luis dos Santos Teixeira da Silva, D.Sc.

Prof. Fabio Barboza Passos, D.Sc.

Prof. Luiz Eduardo Pizarro Borges, D.Sc.

Dr^a. Cristiane Barbieri Rodella, D.Sc.

Dr^a. Priscilla Magalhães de Souza, D.Sc.

RIO DE JANEIRO, RJ - BRASIL
FEVEREIRO DE 2018

Machado, Marta Albuquerque

Produção de biocombustíveis a partir da hidrodessoxigenação de moléculas derivadas da pirólise da biomassa empregando Mo_2C suportado / Marta Albuquerque Machado – Rio de Janeiro: UFRJ/COPPE, 2018.

XVIII, 183 p.: il.; 29,7 cm.

Orientador: Victor Luis dos Santos Teixeira da Silva

Tese (doutorado) – UFRJ/ COPPE/ Programa de Engenharia Química, 2018.

Referências Bibliográficas: p. 146-167.

1. Pirólise da biomassa. 2. Hidrodessoxigenação. 3. Carbeto de Molibdênio. I. Silva, Victor Luis dos Santos Teixeira da. II. Universidade Federal do Rio de Janeiro, COPPE, Programa de Engenharia Química. III. Título.

Dedico esta Tese com amor e gratidão:

*A meus pais, Tarcizo e Marília, a meu irmão, Vinícius, e a minha madrinha, Maria
Angela, que me ensinaram a importância da família,
da educação e dos bons valores.*

*A meu companheiro Estevão que sempre me apoiou em todos
os momentos, principalmente nos de incerteza.*

Resumo da Tese apresentada à COPPE/UFRJ como parte dos requisitos necessários para a obtenção do grau de Doutor em Ciências (D.Sc.)

PRODUÇÃO DE BIOCOMBUSTÍVEIS A PARTIR DA HIDRODESOXIGENAÇÃO
DE MOLÉCULAS DERIVADAS DA PIRÓLISE DA BIOMASSA EMPREGANDO
Mo₂C SUPORTADO

Marta Albuquerque Machado

Fevereiro/2018

Orientador: Victor Luis dos Santos Teixeira da Silva

Programa: Engenharia Química

O desempenho catalítico do carbeto de molibdênio (Mo₂C) mássico e suportado em óxidos com diferentes propriedades ácido-base (Al₂O₃, ZrO₂, e MgO) foi avaliado na reação de desoxigenação dos vapores da hidropirólise da biomassa empregando um micropirolisador acoplado a um cromatógrafo a gás/espectrômetro de massas operado a 500 °C e 1 atm. Os catalisadores foram sintetizados utilizando-se a metodologia de carburação a temperatura programa. As amostras foram caracterizadas por fisissorção de N₂ a -196 °C, difração de raios X, fluorescência de raios X, espectrometria de emissão ótica por plasma indutivamente acoplado, microscopia eletrônica de varredura, adsorção de NH₃, quimissorção de CO e dessorção de CO à temperatura programada. A acidez dos suportes demonstrou desempenhar um papel importante na desoxigenação dos vapores, visto que as amostras Mo₂C/Al₂O₃ e Mo₂C/ZrO₂ promoveram a completa remoção do oxigênio, enquanto que o mesmo comportamento não foi observado para o catalisador mais básico Mo₂C/MgO. Uma grande quantidade de compostos carbonílicos foi formada na hidropirólise não-catalítica. Por este motivo, a reação de hidrodesoxigenação em fase gasosa foi estudada empregando a acetona como molécula modelo a fim de se investigar as rotas reacionais envolvidas e, assim, determinar o efeito do suporte por meio desta reação modelo. Os testes realizados a 200 °C e 1 atm mostraram que o Mo₂C mássico foi mais ativo e mais seletivo a propeno e propano que são produtos finais da reação de hidrodesoxigenação da acetona. Os carbetos suportados favoreceram a formação de compostos derivados da reação de condensação da acetona. Todos os catalisadores apresentaram desativação devido a deposição de carbono polimérico provavelmente sobre os sítios ácidos de Lewis e sobre os sítios de natureza básica.

Abstract of Thesis presented to COPPE/UFRJ as a partial fulfillment of the requirements for the degree of Doctor of Science (D.Sc.)

PRODUCTION OF BIOFUELS FROM HYDRODEOXYGENATION OF BIOMASS
PYROLYSIS MOLECULES USING SUPPORTED Mo₂C.

Marta Albuquerque Machado

February/2018

Advisor: Victor Luis dos Santos Teixeira da Silva

Department: Chemical Engineering

Catalytic performance of unsupported and supported molybdenum carbide (Mo₂C) on oxide materials with different acid-base properties (Al₂O₃, ZrO₂, e MgO) was evaluated in the deoxygenation of hydropyrolysis vapors of biomass using a pyrolyzer-gas chromatography/mass spectrometry system operated at 500 °C and 1 atm. The catalysts were synthesized by temperature programmed carburization. The samples were characterized by N₂ physisorption at -196 °C, X ray diffraction, X ray fluorescence, inductively coupled plasma optical emission spectrometry, transmission electronic microscopy, NH₃ adsorption, CO chemisorption and temperature programmed desorption of CO. Acidity of the support seems to play an important role in the deoxygenation of the vapors. While there was complete removal of oxygen when Mo₂C/Al₂O₃ and Mo₂C/ZrO₂ were used, the same did not take place for the more basic catalyst: Mo₂C/MgO. A large amount of carbonyl compounds was formed in non-catalytic hydropyrolysis. For this reason, vapor-phase hydrodeoxygenation reaction was studied using acetone as model molecule in order to investigate the reaction routes involved and, therefore, to determine the effect of the support with this model reaction. The tests were carried out at 200 °C and 1 atm, and showed that the unsupported Mo₂C was more active and more selective to propene and propane, which are the final products of the acetone hydrodeoxygenation. The supported carbides promoted the formation of compounds derived from the acetone condensation reaction. All catalysts showed deactivation due to deposition of polymeric carbon probably on the Lewis acid sites and on basic sites.

SUMÁRIO

1. Introdução	1
2. Revisão Bibliográfica	5
2.1. Biomassa.....	5
2.1.1. Biomassa como fonte sustentável de energia e produtos químicos.....	5
2.1.2. Composição da biomassa lignocelulósica	6
2.1.3. Valorização da biomassa: o conceito de biorrefinaria.....	7
2.2. Produção de biocombustíveis a partir da biomassa lignocelulósica.....	10
2.2.1. Processos de conversão da biomassa.....	10
2.2.2. Rotas termoquímicas de processamento.....	12
2.2.3. Pirólise rápida: A maximização do bio-óleo	14
2.3. Beneficiamento do bio-óleo.....	19
2.3.1. Métodos de beneficiamento do bio-óleo	19
2.3.2. Reação de hidroximetilação do grupo carbonila de cetonas.....	30
2.4. Carbetos de metais de transição.....	38
2.4.1. Definição e propriedades gerais	38
2.4.2. Métodos de síntese	40
2.4.3. Utilização do Mo ₂ C no beneficiamento catalítico do bio-óleo.....	42
2.4.4. Utilização do Mo ₂ C na hidroximetilação do grupo carbonila da acetona.....	43
3. Materiais e Métodos	48
3.1. Materiais	48
3.1.1. Reagentes.....	48
3.1.2. Gases.....	48
3.2. Métodos experimentais.....	49
3.2.1. Síntese dos precursores do carbeto.....	49
3.2.2. Síntese dos carbetos.....	49
3.2.3. Caracterização	51

3.2.4. Avaliação catalítica.....	60
4. Resultados e Discussão.....	70
4.1. Caracterização dos suportes e precursores	70
4.1.1. Fluorescência de raios X.....	70
4.1.2. Fisissorção de N ₂	70
4.1.3. Difração de raios X (DRX).....	72
4.1.4. Quimissorção de CO.....	73
4.1.5. Adsorção de NH ₃	73
4.2. Síntese dos carbetos.....	74
4.2.1. Determinação da temperatura de síntese	74
4.2.2. Caracterização dos carbetos.....	77
4.3. Avaliação catalítica.....	87
4.3.1. Reação de hidropirólise	87
4.3.2. Reação de hidrodesoxigenação da acetona.....	103
5. Conclusões e Sugestões.....	143
6. Referências	146
ANEXO A	168
APÊNDICE A	169
APÊNDICE B	172
APÊNDICE C	173
APÊNDICE D	174
APÊNDICE E	175
APÊNDICE F	177
APÊNDICE G	181
APÊNDICE H	183

LISTA DE FIGURAS

Figura 1.1. Consumo energético mundial por região a partir de 1965 com projeção para 2035 (adaptado de BP, 2017).	1
Figura 2.1. Estrutura química dos principais componentes da biomassa lignocelulósica (adaptado de ALONSO <i>et al.</i> , 2012).	7
Figura 2.2. Alguns produtos de uma biorrefinaria baseada na matéria-prima lignocelulósica (adaptado KAMM <i>et al.</i> , 2006).	8
Figura 2.3. Esquema geral de uma biorrefinaria (adaptado de KAMM <i>et al.</i> , 2006).	9
Figura 2.4. Diversas estratégias para a conversão de biomassa lignocelulósica residual via rotas termoquímicas e hidrolíticas (adaptado de ALONSO <i>et al.</i> , 2010).	11
Figura 2.5. Esquema simplificado da rede de reações de desoxigenação do bio-óleo (adaptado de RUDDY <i>et al.</i> , 2014).	21
Figura 2.6. Esquema do processo de beneficiamento catalítico nos vapores da pirólise da biomassa.	25
Figura 2.7. Esquema reacional simplificado da reação de hidrodesoxigenação da acetona (adaptado de DAS <i>et al.</i> , 2001)	33
Figura 2.8. Enolização catalisada por base e por ácido (adaptado de SOLOMONS E FRYHLE, 2004)	34
Figura 2.9. Estruturas cristalinas do molibdênio metálico e dos seus respectivos carbetos.	38
Figura 2.10. Perfis de carburação do MoO ₃ à temperatura programada empregando a mistura 20 % (v/v) CH ₄ /H ₂ (a) e de redução do MoO ₃ empregando H ₂ puro (b). Em ambos os experimentos foram utilizados 0,5 g de MoO ₃ , vazão total de gás de 68 μmol g ⁻¹ e taxa de aquecimento de 1 °C min ⁻¹ (adaptado de LEE <i>et al.</i> , 1987).	41
Figura 2.11. Taxa de reação da acetona em função do tempo de reação para os catalisadores Mo ₂ C e Mo ₂ N (adaptado de BEJ E THOMPSON, 2004).	45
Figura 2.12. Esquema proposto por SULLIVAN E BHAN (2016) para a reação de hidrodesoxigenação da acetona (adaptado de SULLIVAN E BHAN, 2016).	46

Figura 3.1. Representação das condições e programação de temperatura empregadas no TPC. (n = número de horas que a amostra foi mantida na temperatura de síntese)	49
Figura 3.2. Esquema da unidade multipropósito de bancada (adaptado de ALBUQUERQUE, 2016).....	50
Figura 3.3. Perfil típico do sinal do íon $m/z = 28$ durante o procedimento de fisissorção de N_2	53
Figura 3.4. Perfil típico do sinal do íon $m/z = 28$ durante o procedimento de quimissorção de CO.....	55
Figura 3.5. Unidade de adsorção de amônia (adaptado de ALBUQUERQUE, 2016)...	57
Figura 3.6. Perfil típico do sinal do íon $m/z = 17$ durante o procedimento de adsorção de NH_3	58
Figura 3.7. Esquema da unidade de pirólise rápida. (A) Leito de pirólise da biomassa; (B) Leito catalítico; (C) coletor preenchido com material adsorvente e (D) linha de transferência conectada ao GC/MS.	60
Figura 3.8. Espiral de platina que promove o aquecimento da biomassa (A) e leito de biomassa (B).....	61
Figura 3.9. Programação de temperatura durante a análise cromatográfica do GC/MS.	62
Figura 3.10. Esquema da unidade de hidrogenação da acetona.	64
Figura 3.11. Esquema do reator carregado.	65
Figura 3.12. Programação de temperatura durante a análise cromatográfica do GC.	66
Figura 4.1. Difrátogramas de raios X dos suportes Al_2O_3 , ZrO_2 e MgO (A) e dos precursores MoO_3 , MoO_3/Al_2O_3 , MoO_3/ZrO_2 e MoO_3/MgO (B).	72
Figura 4.2. Perfis de formação de H_2O ($m/z = 18$) e CO ($m/z = 28$) obtidos durante o TPC até $1000\text{ }^\circ\text{C}$ das amostras MoO_3 (A), MoO_3/Al_2O_3 (B), MoO_3/ZrO_2 (C) e MoO_3/MgO (D), empregando taxa de aquecimento de $2,5\text{ }^\circ\text{C min}^{-1}$	75
Figura 4.3. Difrátograma de raios X do $\beta\text{-}Mo_2C$ mássico e identificação dos planos correspondentes a cada pico de difração (ICDD 35-0787).....	79

Figura 4.4. Difrátogramas de raios X dos catalisadores $\text{Mo}_2\text{C}/\text{Al}_2\text{O}_3$, $\text{Mo}_2\text{C}/\text{ZrO}_2$ e $\text{Mo}_2\text{C}/\text{MgO}$. A vertical linha pontilhada representa o pico de maior intensidade relativa do $\beta\text{-Mo}_2\text{C}$ ($2\theta = 39,4^\circ$).	80
Figura 4.5. Micrografias de microscopia eletrônica de transmissão da amostra $\text{Mo}_2\text{C}/\text{Al}_2\text{O}_3$ em diferentes magnificações.	81
Figura 4.6. Micrografias de microscopia eletrônica de transmissão da amostra $\text{Mo}_2\text{C}/\text{ZrO}_2$ em diferentes magnificações.	82
Figura 4.7. Micrografias de microscopia eletrônica de transmissão da amostra $\text{Mo}_2\text{C}/\text{MgO}$ em diferentes magnificações.	82
Figura 4.8. Perfil de dessorção do CO das amostras Mo_2C (A), $\text{Mo}_2\text{C}/\text{Al}_2\text{O}_3$ (B), $\text{Mo}_2\text{C}/\text{ZrO}_2$ (C) e $\text{Mo}_2\text{C}/\text{MgO}$ (D).	84
Figura 4.9. Cromatograma típico obtido na hidropirólise não-catalítica da biomassa (As estruturas químicas de alguns dos compostos identificados por espectrometria de massas são apresentadas para mostrar a complexidade da mistura).	88
Figura 4.10. Distribuição de produtos obtida na pirólise e na hidropirólise não-catalítica da biomassa.	89
Figura 4.11. Distribuição de produtos obtida na hidropirólise não-catalítica e catalítica da biomassa, empregando MoO_3 mássico e Mo_2C mássico como catalisadores.	91
Figura 4.12. Distribuição de produtos obtida na hidropirólise não-catalítica e catalítica da biomassa, empregando Al_2O_3 , $\text{Pt}/\text{Al}_2\text{O}_3$ e $\text{Mo}_2\text{C}/\text{Al}_2\text{O}_3$ como catalisadores.	94
Figura 4.13. Produtos obtidos na hidropirólise catalisada pelas amostras $\text{Pt}/\text{Al}_2\text{O}_3$ e $\text{Mo}_2\text{C}/\text{Al}_2\text{O}_3$	96
Figura 4.14. Distribuição de produtos obtida na hidropirólise não-catalítica e catalítica da biomassa, empregando ZrO_2 e $\text{Mo}_2\text{C}/\text{ZrO}_2$ como catalisadores.	97
Figura 4.15. Distribuição de produtos obtida na hidropirólise não-catalítica e catalítica da biomassa, empregando MgO e $\text{Mo}_2\text{C}/\text{MgO}$ como catalisadores.	97
Figura 4.16. Conversão de acetona em função da temperatura de reação para os testes com SiC ($t = 24$ h, $P = 1$ atm e $W/F_{a0} = 0,15$ h).	105
Figura 4.17. Distribuição de produtos obtida nos testes em branco com SiC realizados em diferentes temperaturas ($P = 1$ atm e $W/F_{a0} = 0,15$ h).	107

Figura 4.18. Conversão de acetona em função do tempo de reação em diferentes temperaturas para o catalisador Mo ₂ C mássico sintetizado <i>in situ</i> (P = 1 atm e W/F _{a0} = 0,15 h).....	108
Figura 4.19. Conversão de acetona em função do tempo de reação em diferentes temperaturas para o catalisador Mo ₂ C mássico sintetizado <i>in situ</i> (P = 1 atm e W/F _{a0} = 0,15 h).....	109
Figura 4.20. Distribuição de produtos em função do tempo de reação obtida para o catalisador Mo ₂ C mássico sintetizado <i>in situ</i> (A) e <i>ex situ</i> (B) (T = 200 °C, P = 1 atm e W/F _{a0} = 0,15 h).....	110
Figura 4.21. Conversão de acetona em função do tempo de reação para os suportes Al ₂ O ₃ , ZrO ₂ e MgO (T = 200 °C, P = 1 atm e W/F _{a0} = 0,20 h).....	112
Figura 4.22. Conversão de acetona em função do tempo de reação em diferentes tempos de contato para o catalisador Mo ₂ C mássico (T = 200 °C e P = 1 atm).....	114
Figura 4.23. Conversão de acetona em função do tempo de reação em diferentes tempos de contato para os catalisadores Mo ₂ C/Al ₂ O ₃ , Mo ₂ C/ZrO ₂ e Mo ₂ C/MgO (T = 200 °C e P = 1 atm).	115
Figura 4.24. Conversão de acetona em função do tempo de reação obtida para o tempo de contato de 0,20 h para os catalisadores Mo ₂ C/ZrO ₂ e Mo ₂ C/MgO (T = 200 °C e P = 1 atm).....	116
Figura 4.25. Conversão de acetona obtida após 5 minutos de reação em função do tempo de contato para os catalisadores Mo ₂ C, Mo ₂ C/Al ₂ O ₃ , Mo ₂ C/ZrO ₂ e Mo ₂ C/MgO (T = 200 °C e P = 1 atm).	117
Figura 4.26. Ajuste exponencial aos pontos experimentais de conversão de acetona obtido após 5 minutos de reação em função do tempo de contato para os catalisadores Mo ₂ C, Mo ₂ C/Al ₂ O ₃ , Mo ₂ C/ZrO ₂ e Mo ₂ C/MgO (T = 200 °C e P = 1 atm).....	118
Figura 4.27. Espectros Raman do catalisador Mo ₂ C pré-reação e dos catalisadores Mo ₂ C, Mo ₂ C/Al ₂ O ₃ , Mo ₂ C/ZrO ₂ e Mo ₂ C/MgO pós-reação de hidrodessoxigenação da acetona a 200 °C.....	121
Figura 4.28. Perfis de formação dos íons referentes ao metano (m/z = 15 e 16) durante tratamento com hidrogênio da amostra Mo ₂ C mássica.	123

Figura 4.29. Conversão de acetona em função do tempo de reação obtida na reação de hidrodessoxigenação da acetona para o catalisador Mo ₂ C mássico fresco (A) e Mo ₂ C mássico regenerado (B) (T = 200 °C e P = 1 atm).	124
Figura 4.30. Distribuição de produtos em função do tempo de reação obtida no tempo de contato de 0,20 h para o catalisador Mo ₂ C mássico (T = 200 °C e P = 1 atm).	126
Figura 4.31. Distribuição de produtos em função da conversão de acetona obtida após 5 minutos de reação para o catalisador Mo ₂ C mássico (T= 200 °C e P = 1 atm).....	127
Figura 4.32. Possíveis rotas reacionais de hidrodessoxigenação da acetona (adaptado de DAS <i>et al.</i> , 2001).....	128
Figura 4.33. Possíveis rotas de formação de hidrocarbonetos C ₆ a partir da reação de hidrogenação do óxido de mesitila.	129
Figura 4.34. Distribuição de produtos em função da conversão de acetona obtida após 5 minutos de reação para o catalisador Mo ₂ C/Al ₂ O ₃ (T= 200 °C e P = 1 atm). (A) Escala de 0 a 100 % e (B) de 0 a 10 % no eixo de distribuição de produtos.....	130
Figura 4.35. Possíveis rotas de formação de hidrocarbonetos C ₉ a partir da reação de hidrogenação da forona.	131
Figura 4.36. Distribuição de produtos em função da conversão de acetona obtida após 5 minutos de reação para o catalisador Mo ₂ C/ZrO ₂ (T= 200 °C e P = 1 atm). (A) Escala de 0 a 100 % e (B) de 0 a 5 % no eixo de distribuição de produtos.....	133
Figura 4.37. Distribuição de produtos em função da conversão de acetona obtida após 5 minutos de reação para o catalisador Mo ₂ C/MgO (T= 200 °C e P = 1 atm). (A) Escala de 0 a 100 % e (B) de 0 a 10 % no eixo de distribuição de produtos.....	135
Figura 4.38. Comparação da distribuição de produtos obtida para os catalisadores Mo ₂ C, Mo ₂ C/Al ₂ O ₃ , Mo ₂ C/ZrO ₂ e Mo ₂ C/MgO na isoconversão de 40 % (T = 200 °C e P = 1 atm).....	137
Figura 4.39. Esquema do que ocorre na reação de HDO da acetona quando os sítios ácidos de Lewis do Mo ₂ C mássico desativam por deposição de carbono polimérico.....	141

LISTA DE TABELAS

Tabela 2.1. Rendimento típico dos produtos para os diferentes tipos de pirólise (adaptado de BRIDGWATER, 2012).	13
Tabela 2.2. Composição química típica de bio-óleos oriundos da pirólise do bagaço e da palha de cana-de-açúcar (adaptado de PATTIYA <i>et al.</i> , 2012).....	16
Tabela 2.3. Comparação entre as propriedades do bio-óleo e do óleo cru (adaptado de MORTENSEN <i>et al.</i> , 2011).	18
Tabela 2.4. Descrição breve das principais técnicas de beneficiamento do bio-óleo (XIU E SHAHBAZI, 2012).	20
Tabela 2.5. Visão geral dos principais trabalhos publicados sobre beneficiamento catalítico de cargas reais de bio-óleo (adaptado de MORTENSEN <i>et al.</i> , 2011).....	23
Tabela 2.6. Visão geral de alguns trabalhos recentes publicados sobre hidrodessorvagem de moléculas modelo representativas do bio-óleo.	27
Tabela 2.7. Visão geral de alguns trabalhos publicados sobre hidrodessorvagem de cetonas.	32
Tabela 2.8. Distância metal-metal para alguns metais de transição e seus respectivos carbetos (adaptado de OYAMA, 1996).	39
Tabela 2.9. Quantidade de CO ₂ dessorvida em diferentes faixas de temperatura (adaptado de BEJ E THOMPSON, 2004).	44
Tabela 2.10. Quantidade de NH ₃ dessorvida em diferentes faixas de temperatura (adaptado de BEJ E THOMPSON, 2004).	44
Tabela 3.1. Condições empregadas nos testes de hidrogenação da acetona.....	66
Tabela 4.1. Teor de óxido de molibdênio nominal e real dos precursores suportados...	70
Tabela 4.2. Valores experimentais e estimados de área específica dos suportes e dos precursores.....	71
Tabela 4.3. Quantidade de matéria de NH ₃ quimissorvida nos diferentes suportes.....	74
Tabela 4.4. Teor de Mo ₂ C esperado e real dos catalisadores suportados.....	77
Tabela 4.5. Valores experimentais de área específica dos diferentes catalisadores.....	78
Tabela 4.6. Quantidade de CO quimissorvido nos diferentes catalisadores.....	83

Tabela 4.7. Quantidade de NH_3 quimissorvida nos diferentes catalisadores.	85
Tabela 4.8. Compostos produzidos na hidropirólise não-catalítica da biomassa.	90
Tabela 4.9. Principais compostos produzidos nas reações de hidropirólise não-catalítica e catalítica da biomassa, empregando MoO_3 mássico e Mo_2C mássico como catalisadores.	92
Tabela 4.10. Principais compostos produzidos nas reações de hidropirólise catalítica da biomassa, empregando Al_2O_3 , $\text{Mo}_2\text{C}/\text{Al}_2\text{O}_3$, $\text{Pt}/\text{Al}_2\text{O}_3$, ZrO_2 , $\text{Mo}_2\text{C}/\text{ZrO}_2$, MgO e $\text{Mo}_2\text{C}/\text{MgO}$ como catalisadores.	99
Tabela 4.11. Comparação entre a distribuição de produtos obtida em diferentes trabalhos da literatura com os desta Tese.....	101
Tabela 4.12. Conversão de acetona em função do tempo de reação para os experimentos realizados em triplicata ($T = 200\text{ }^\circ\text{C}$, $P = 1\text{ atm}$ e $W/F_{a0} = 0,15\text{ h}$).	103
Tabela 4.13. Estimadores e tratamento estatístico para cada amostragem.	104
Tabela 4.14. Valores de F calculados para cada par de variância.	104
Tabela 4.15. Comparação da distribuição de produtos obtida para os catalisadores Mo_2C mássico sintetizado <i>in situ</i> e <i>ex situ</i> na isoconversão de 45 % ($T = 200\text{ }^\circ\text{C}$, $P = 1\text{ atm}$ e $W/F_{a0} = 0,15\text{ h}$).	111
Tabela 4.16. Distribuição de produtos obtida em 5 minutos de reação para os suportes Al_2O_3 , ZrO_2 e MgO ($T = 200\text{ }^\circ\text{C}$, $P = 1\text{ atm}$ e $W/F_{a0} = 0,20\text{ h}$).....	113
Tabela 4.17. Parâmetros da curva exponencial ajustada aos dados experimentais de conversão de acetona obtido após 5 minutos de reação para cada um dos catalisadores estudados e seus respectivos coeficientes de determinação (R^2).....	118
Tabela 4.18. Valores de TOF para os catalisadores Mo_2C , $\text{Mo}_2\text{C}/\text{Al}_2\text{O}_3$, $\text{Mo}_2\text{C}/\text{ZrO}_2$ e $\text{Mo}_2\text{C}/\text{MgO}$ ($X_a = 5\text{ }%$, $T = 200\text{ }^\circ\text{C}$ e $P = 1\text{ atm}$).	119
Tabela 4.19. Parâmetros e ajuste obtidos para o modelo de desativação de primeira..	125

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

- A₁ – Área relativa a NH₃ fisissorvida, quimissorvida e que preenche o volume morto do reator
- A₂ – Área relativa a NH₃ fisissorvida e que preenche o volume morto do reator
- A_a – Área cromatográfica de acetona na corrente processada
- A_{a0} – Área cromatográfica de acetona na carga reacional
- A_i – Área cromatográfica do composto i na corrente processada
- A_{i CO} – Área de cada um dos pulsos injetados antes da saturação de CO
- A_{des} – Área média de três picos de dessorção de N₂
- A_{N2} – Área de cobertura de uma molécula de N₂
- A_{NH3} – Área correspondente a amônia quimissorvida (A₁-A₂)
- A_{pulso} – Área do pico de um pulso de He
- A_{ref} – Área média de três picos de calibração de N₂ puro
- A_{sat} – Área média de três picos de saturação durante quimissorção de CO
- B.E.T. – Brunauer, Emmett, Teller
- C₆ (HC) – Hidrocarbonetos constituídos por 6 carbonos
- C₉ (HC) – Hidrocarbonetos constituídos por 9 carbonos
- ccc – Cúbica de corpo centrado
- cfc – Cúbica de face centrada
- CG/MS – Cromatógrafo a gás com espectrômetro de massas acoplado
- CRA – Reação de craqueamento
- DAO – Reação de desalcoxilação
- DCO – Reações de descarboxilação e decarbonilação
- DEM – Reação de desmetilação
- DIBK – 2,6-dimetil-4-heptanona
- d_p – Diâmetro de partícula
- DRX – Difração de raios X
- F – Parâmetro do teste de Fischer
- f_a – Fator de resposta da acetona
- F_{a0} – Vazão molar de acetona na carga reacional
- f_i – Fator cromatográfico de resposta do produto i
- FID – Detector de ionização de chama

GC – Cromatógrafo à gás

GDO – Grau de desoxigenação

hcp – Hexagonal compacta

hex – Hexagonal simples

HCR – Reação de hidrocraqueamento

HDG – Reação de hidrogenólise

HDO – Reação de hidrodesoxigenação

HID – Reação de hidrogenação

ICDD – *International Centre for Diffraction Data*

ICP – Espectrometria de emissão ótica por plasma indutivamente acoplado

Loop – Tubo de volume definido

m/z – razão massa carga dos íons gerados por impacto de elétrons

m_{cat} – Massa de catalisador

MET – Microscopia eletrônica de transmissão

MIBA – 4-metil-2-pentanol

MIBK – 4-metil-2-pentanona

MO – Óxido de mesitila

n – Número de pulsos de CO

N_A – Número de Avogadro

NAC – Ácido nítrico

n_{CO} – Quantidade total de matéria (em mols) de CO quimissorvido

n_{des} – Quantidade de matéria (em mols) de N_2 dessorvido

n_{NH_3} – Quantidade total de matéria (em mols) de CO quimissorvido

n_{ref} – Quantidade de matéria (em mols) dos pulsos de calibração de N_2 puro

NIST – *National Institute of Standards and Technology*

OCDE – Organização para a Cooperação e Desenvolvimento Econômico

P – Pressão total do sistema

p_a – Pressão parcial de acetona

p_{H_2} – Pressão parcial de hidrogênio

Py-GC/MS – micropirólisador acoplado em linha a um cromatógrafo a gás/espectrômetro de massas

$Q_{acetona}$ – Vazão volumétrica de acetona (fase gasosa)

R – Constante universal dos gases

S_g – Área específica
 SiC – Carbetto de silício
 s_x – Desvio padrão amostral
 s_x^2 – Variância amostral
 T – Temperatura
 tep – Tonelada equivalente de petróleo (1 tep = 42 GJ)
 TM – Reação de transferência de metila
 $TMCO$ – 3,3,5-trimetilciclohexanona
 TOF – Frequência de rotação (*Turnover frequency*)
 TPC – Carburação a temperatura programada
 TPD – Dessorção a temperatura programada
 TPR – Redução a temperatura programada
 V – Volume
 W – Massa de catalisador (assim como m_{cat})
 W/F_{a0} – Tempo de contato ou tempo espacial
 $WHSV$ – Velocidade espacial mássica (*Weight hourly space velocity*)
 \bar{x} – Média amostral
 X_a – Conversão de acetona
 y_{CO} – Fração volumétrica de CO
 Y – Distribuição de produtos
 y_{NH_3} – Fração volumétrica de NH_3
 α – Nível de incerteza
 ϕ – Graus de liberdade
 μ – Média verdadeira
 σ^2 – Variância verdadeira
 $\rho_{20\%CH_4/H_2}$ – Densidade da mistura carburante
 $\rho_{acetona}$ – Densidade da acetona (fase gasosa)
 $\sum_{i=1}^n \frac{A_i}{f_i}$ – Somatório das áreas cromatográficas corrigidas dos “n” produtos identificados

1. Introdução

O protagonismo dos combustíveis fósseis no cenário energético global não é mais tão bem visto como nas décadas que sucederam o descobrimento do chamado “ouro negro”. As críticas associadas a sua natureza poluente, ao aumento de sua demanda e aos problemas ambientais causados pelo seu uso desenfreado fizeram com que a busca por novas fontes de energia mais limpas e renováveis se intensificassem.

Nas últimas décadas houve um aumento global no consumo de energia que ocorreu não só devido ao crescimento demográfico mundial, mas também à elevação da demanda dos setores industriais e de transportes, principalmente nos chamados países em desenvolvimento. De fato, relatórios estatísticos mostram que enquanto a demanda por produtos derivados do petróleo se estabilizou nos Estados Unidos e Europa nos últimos anos, nos países do grupo BRICS (Brasil, Rússia, Índia, China e África do Sul) tem aumentado ano a ano (AIE, 2016). Projeções indicam que o consumo energético mundial aumentará 24 % nos próximos 20 anos, passando de aproximadamente 13 bilhões de tep (tonelada equivalente de petróleo) para 17 bilhões de tep (Figura 1.1).

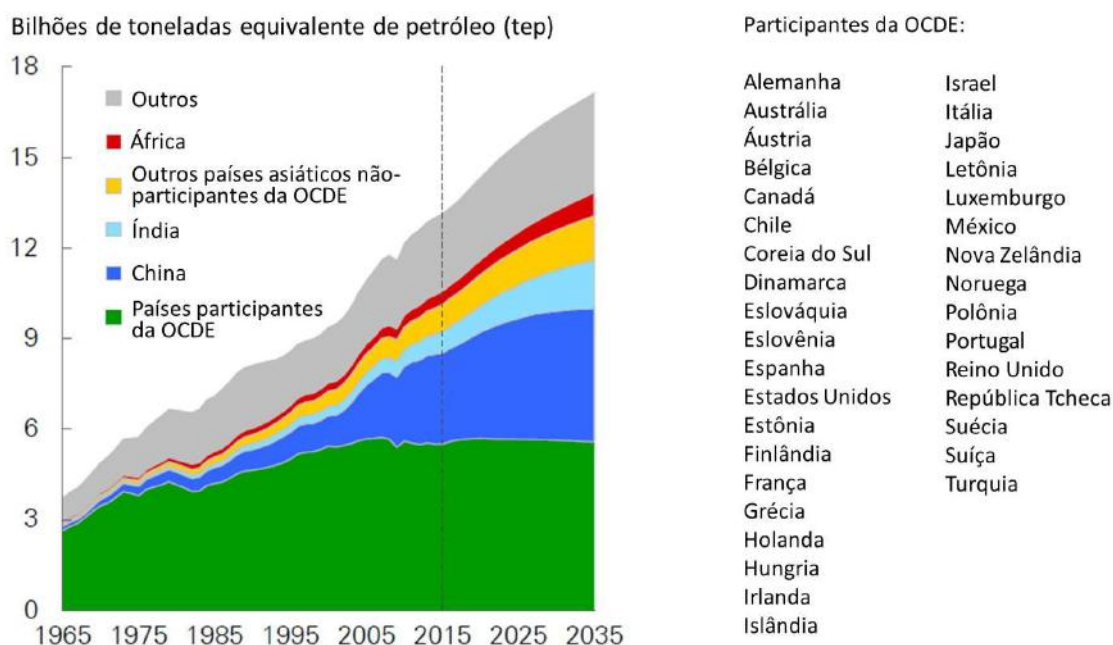


Figura 1.1. Consumo energético mundial por região a partir de 1965 com projeção para 2035 (adaptado de BP, 2017).

Além das crescentes preocupações relacionadas ao aumento do consumo dos derivados de recursos fósseis (petróleo e carvão), existem aquelas referentes às questões ambientais que acabaram por impulsionar a criação de legislações mais severas. O CO₂, proveniente da queima dos combustíveis fósseis, é um dos componentes dos gases do efeito estufa que gera maior preocupação devido às elevadas quantidades lançadas na atmosfera. Segundo a Agência Internacional de Energia (AIE, 2016), foram emitidos 32.381 Mt de CO₂ em 2014 e a projeção para 2040 é de que as mesmas aumentem para 36.673 Mt caso as políticas climáticas atualmente vigentes sejam cumpridas. Entretanto, estudos apontam a necessidade de reduzir as emissões de CO₂ para 18.777 Mt em 2040 para que, assim, seja possível evitar o aumento da temperatura global média em 2 °C.

Outro aspecto importante a ser mencionado é que 47,3 % das reservas provadas de petróleo, segundo a *BP Statistical Review of World Energy* (BP, 2016), se localizam no Oriente Médio. Em razão da instabilidade geopolítica existente nessa região, não só o abastecimento dos países importadores de petróleo é prejudicado, mas também a sua economia é afetada pelas oscilações constantes no preço do barril.

A fim de diminuir a dependência do petróleo e mitigar os problemas relacionados às mudanças climáticas, a substituição parcial de recursos fósseis por fontes de energia mais limpas e renováveis tornou-se imperativa na sociedade moderna. Atualmente, vive-se uma mudança de paradigma em termos de matriz energética e, nesse sentido, a biomassa se destaca como matéria-prima alternativa e promissora para a produção de combustíveis e químicos, já que é considerada a única fonte sustentável de carbono orgânico disponível. Devido a sua oferta abundante e à não-competição com a indústria de alimentos, a biomassa lignocelulósica derivada de resíduos agrícolas e/ou do processamento da madeira tem sido intensamente estudada como potencial fonte renovável (ASADIERAGHI *et al.*, 2015; SERRANO-RUIZ E DUMESIC, 2011).

A transformação da biomassa em energia pode ser feita por meio de processos térmicos e, dentre os disponíveis, o que mais se destaca é a pirólise rápida. Este método consiste na decomposição térmica da matéria orgânica em temperaturas moderadas (~500 °C) em uma atmosfera livre de oxigênio, empregando-se altas taxas de aquecimento (10⁴ °C s⁻¹) e pequenos tempos de residência (< 2 s). O rápido resfriamento dos vapores gerados conduz à formação de um líquido marrom escuro, denominado bio-óleo, que pode alcançar rendimento de até 70 % (m/m) (NGUYEN *et al.*, 2013; BRIDGWATER, 2012).

O bio-óleo é uma mistura complexa constituída de moléculas orgânicas oxigenadas que apresenta propriedades indesejáveis, tais como: baixo teor energético, acidez, alta viscosidade e instabilidade química. Por esses motivos, a sua aplicação direta como combustível apresenta uma série de restrições (NGUYEN *et al.*, 2013).

O beneficiamento catalítico do bio-óleo pode ser realizado mediante a redução do teor de oxigênio por meio das reações de desoxigenação, tais como descarboxilação, decarbonilação, desoxigenação direta (hidrogenólise), desalcoxilação, desalquilação, craqueamento, hidrocraqueamento, hidrogenação e hidrodessoxigenação. Dentre as reações citadas, a última é considerada a rota de beneficiamento ideal, uma vez que o oxigênio é removido sob a forma de H₂O, resultando em nenhuma perda de carbono e no aumento do rendimento de líquidos (RUDDY *et al.*, 2014).

Com a finalidade de promover a hidrodessoxigenação (HDO) do bio-óleo, muitos estudos encontrados na literatura reportam o uso dos tradicionais catalisadores de hidrotratamento à base de sulfetos, empregando-se temperaturas moderadas ($T_{\text{max}} = 360\text{ }^{\circ}\text{C}$) e uma fonte externa de hidrogênio (ZABETI *et al.*, 2012). Contudo, a utilização desses materiais leva, em geral, à contaminação dos produtos obtidos com enxofre. Isto ocorre pois, para se evitar a desativação dos catalisadores, há a necessidade de adicionar compostos sulfurados a carga. Além disso, esses catalisadores são facilmente lixiviados durante a reação.

Embora catalisadores baseados em metais nobres sejam também amplamente empregados nas reações de HDO (RUDDY *et al.*, 2014; MORTENSEN *et al.*, 2011), o seu uso acarreta elevados custos de produção. Uma alternativa mais barata é a utilização de catalisadores de carbeto de metais de transição, já que apresentam comportamento catalítico semelhante aos dos metais nobres (RAMANATHAN E OYAMA, 1995).

Na literatura, poucos trabalhos reportam o uso do carbeto de molibdênio como catalisador na reação de desoxigenação do bio-óleo. Em um deles, CHOI *et al.* (2016) observaram que o Mo₂C mássico dopado com Ni reduziu em 94 % o teor de oxigênio do bio-óleo. Contudo, o óleo de pirólise apresenta alguns inconvenientes, tais como a presença de moléculas reativas que podem sofrer polimerização, acarretando, assim, a diminuição de reatividade do bio-óleo na reação de hidrodessoxigenação. Dessa maneira, o ideal é que o beneficiamento catalítico seja feito diretamente nos vapores da pirólise antes do seu resfriamento que conduz à obtenção do produto líquido.

Nesse sentido, PATEL *et al.* (2013) empregaram o catalisador 20 % Mo₂C/Al₂O₃ em um reator de leito fluidizado com N₂ onde foi promovida a reação de pirólise do bagaço de cana-de-açúcar. Os autores não verificaram a formação de compostos desoxigenados, apesar de terem notado a redução dos açúcares e o aumento das quantidades de compostos furânicos e fenólicos. Este resultado levanta uma questão sobre o papel do gás de fluidização. Provavelmente, uma melhor eficiência de desoxigenação poderia ter sido alcançada por meio do emprego de uma atmosfera redutora durante o processo ao invés dos tradicionais gases inertes (N₂, Ar ou He).

Levando isto em consideração, a decomposição térmica da biomassa lignocelulósica na presença de H₂ tende a favorecer a reação entre os produtos voláteis reativos e o hidrogênio ainda mais se a reação ocorrer na presença de catalisadores de hidrogenação. A este processo dá-se o nome de hidropirólise catalítica.

Devido à enorme variedade de moléculas presentes nos vapores da pirólise, a química por trás das reações que ocorrem durante a hidropirólise é muito complexa e muda de acordo com a natureza da biomassa empregada. Por este motivo, estudos fundamentais empregando moléculas modelo mostram-se necessários com a finalidade de tentar compreender o papel do catalisador na rede de reações envolvidas.

Assim sendo, esta Tese teve como principal objetivo avaliar o comportamento catalítico do carbeto de molibdênio mássico e suportado em Al₂O₃, ZrO₂ e MgO na reação de hidropirólise da biomassa lignocelulósica, mais especificamente pó de serragem de madeira, visando a produção de combustíveis renováveis. Esses suportes foram escolhidos com a finalidade de se analisar a influência de sua acidez/basicidade na natureza/distribuição dos produtos formados. Considerando que os resultados obtidos na hidropirólise mostraram uma grande formação de compostos carbonílicos, decidiu-se estudar a reação de hidrodesoxigenação empregando a propanona (também conhecida como acetona) como molécula modelo a fim de se investigar as rotas reacionais envolvidas e, assim, determinar o efeito do suporte por meio desta reação modelo.

2. Revisão Bibliográfica

2.1. Biomassa

2.1.1. Biomassa como fonte sustentável de energia e produtos químicos

Os combustíveis fósseis são, hoje em dia, a principal fonte de energia e produtos químicos da sociedade. Petróleo, gás natural e carvão fornecem a maior parte da energia e produtos químicos consumidos em todo mundo e sua utilização intensiva permitiu que a sociedade alcançasse elevados níveis de desenvolvimento no século passado. Contudo, estes recursos são de natureza finita e altamente poluentes, além de serem fortemente influenciados por fatores geopolíticos e econômicos.

Um dos setores da economia mais dependente dos combustíveis fósseis é o de transportes. A energia necessária para mantê-lo operando depende quase que exclusivamente (96 %) do petróleo. Além disso, este setor é responsável por um terço da energia total consumida no mundo. Na tentativa de suprir essa enorme demanda, uma grande parte do petróleo extraído (70 – 80 %) é transformado objetivando a produção de combustível (por exemplo: diesel, gasolina e combustível de aviação) (SERRANO-RUIZ *et al.*, 2012).

Diversas estimativas indicam que a demanda mundial de petróleo é de cerca de 84 milhões de barris/dia, com projeções de aumento de até 38 % até 2030. Enquanto que o setor de transportes continua em expansão nos Estados Unidos e na Europa, as economias emergentes, como Índia e China, tem previsão de crescimento substancial de pelo menos 3% ao ano (CHERUBINI, 2010).

Considerando-se este panorama, a busca por novas fontes de energia mais limpas, renováveis e, preferencialmente sustentáveis, tem estimulado o desenvolvimento de novos processos e tecnologias. Neste sentido, a biomassa residual se destaca como opção viável já que é abundante e é considerada a única fonte renovável de carbono orgânico, sendo, portanto, o substituto ideal dos derivados fósseis para a produção de combustíveis e químicos (SERRANO-RUIZ *et al.*, 2012).

A biomassa pode derivar tanto de processos naturais, tais como a fotossíntese e/ou digestão alimentar de animais (resíduos agrícolas, madeira, biomassa aquática, resíduos de animais, dentre outros), quanto de processos antropogênicos, oriundos do

processamento da biomassa natural (lixo municipal, lodo de esgoto, madeira de demolição, resíduos industriais, dentre outros) (VASSILEV *et al.*, 2012).

Entretanto, alguns fatores devem ser considerados no que se refere à escolha do tipo de biomassa que pode ser empregada como matéria-prima para a produção de biocombustíveis e produtos químicos, dentre os quais destacam-se: a não competição com a indústria de alimentos, uma alta taxa de crescimento da planta, uma oferta abundante, o baixo custo de produção, a ausência de contaminantes que porventura possam causar danos à saúde e a não sazonalidade (GIRISUTA, 2007).

Tendo em vista esses fatores e o já demonstrado potencial agrícola/agroindustrial do Brasil, a utilização dos resíduos derivados dessas atividades como fonte renovável e sustentável mostra-se interessante. Neste contexto, vários resíduos agrícolas disponíveis no País podem ser citados, tais como: bagaço e palha de cana-de-açúcar; palha de soja, de trigo e de feijão; colmo, folha e palha de milho; casca e palha de arroz; ramas de mandioca; folhas e resíduos de madeira oriundos não só da agricultura como também do processamento na indústria do papel (EPE, 2014).

2.1.2. Composição da biomassa lignocelulósica

Os resíduos derivados da atividade agrícola são constituídos principalmente de biomassa lignocelulósica que é composta basicamente por celulose, hemicelulose e lignina (Figura 2.1). Existem ainda outros componentes como ácidos graxos, amido, proteínas, sais e minerais que estão presentes, na maioria das vezes, em baixos teores. Entretanto, sua composição específica é bastante variável e depende não só da sua origem, mas também da sua natureza.

A celulose (40 – 50 % da massa total da biomassa) é um polissacarídeo constituído, exclusivamente, por unidades de β – glicose que se ligam covalentemente por meio da ligação β – 1,4 glicosídica. Com uma estrutura linear e fibrosa, a celulose apresenta múltiplas ligações de hidrogênio entre os grupos hidroxilas, o que lhe garante certa cristalinidade e a torna impenetrável à água (CLIMENT *et al.*, 2014; KLEMM *et al.*, 2005).

A hemicelulose (25 – 30 % da massa total da biomassa) é um polímero não cristalino composto por monômeros de açúcares C5 e C6, tais como xilose, arabinose,

galactose, glicose e manose, sendo a xilose o monômero mais abundante. Sua função é envolver as fibras de celulose e ligá-las à lignina (CLARK E DESWARTE, 2008, KLEMM *et al.*, 2005).

A lignina (20 – 30 % da massa total da biomassa) apresenta estrutura tridimensional e não cristalina composta por grupamentos de fenilpropano metoxilados, sendo representados pelos álcoois coniferílico, sinapílico e cumarílico. A lignina é responsável pela rigidez estrutural das plantas, proteção da parede celular e formação do sistema vascular hidrofóbico que permite o transporte de água e solutos (CLIMENT *et al.*, 2014; ALONSO *et al.*, 2010; RINALDI E SCHÜTH, 2009).

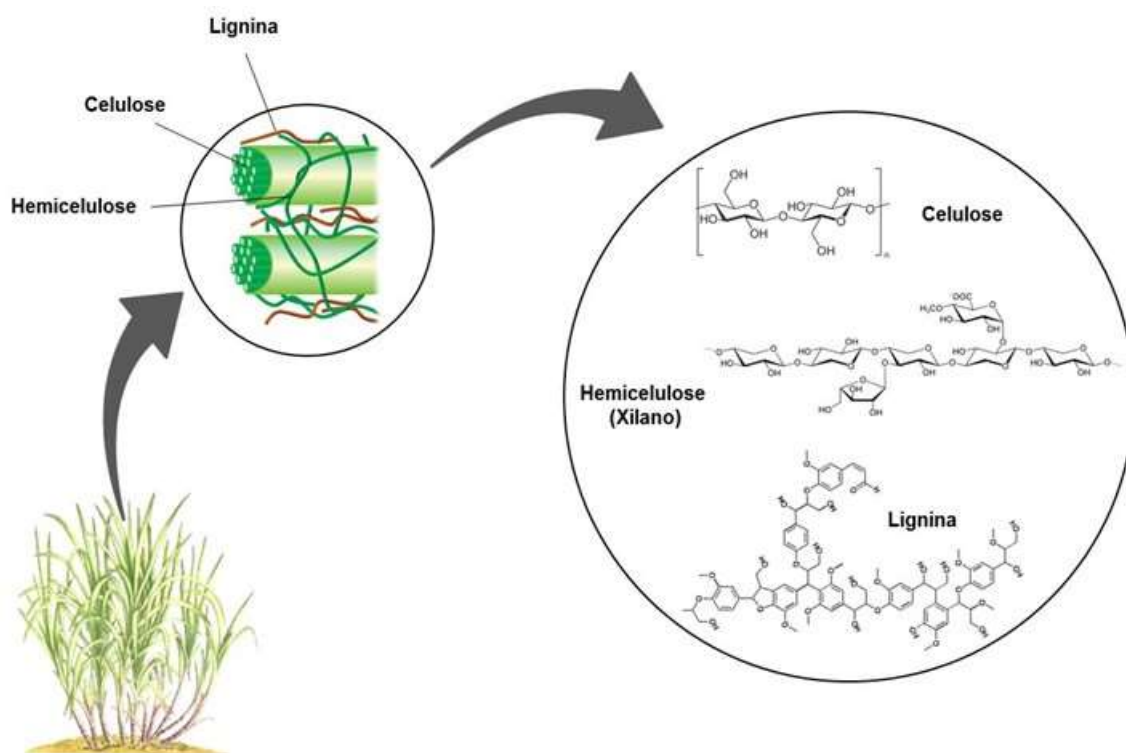


Figura 2.1. Estrutura química dos principais componentes da biomassa lignocelulósica (adaptado de ALONSO *et al.*, 2012).

2.1.3. Valorização da biomassa: o conceito de biorrefinaria

A necessidade do desenvolvimento de processos sustentáveis tem direcionado muitas pesquisas para a transformação da biomassa residual lignocelulósica em diversos

produtos que podem substituir os derivados fósseis. Apesar de ser uma matéria-prima barata e abundante, a biomassa residual apresenta uma composição bastante complexa e, por este motivo, necessita ser inicialmente fracionada em seus constituintes base que são mais facilmente transformados, após processamento subsequente, na mais vasta gama de produtos (Figura 2.2).

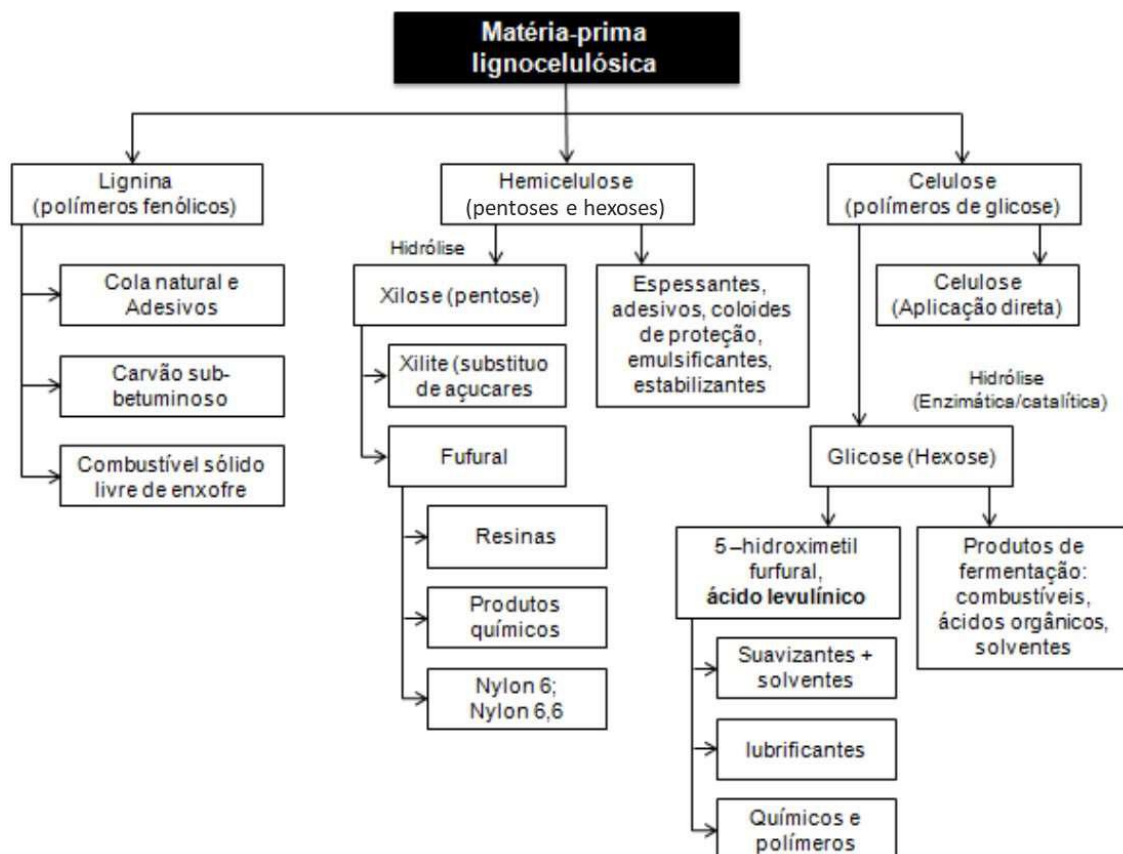


Figura 2.2. Alguns produtos de uma biorrefinaria baseada na matéria-prima lignocelulósica (adaptado KAMM *et al.*, 2006).

Neste cenário, surge o conceito de biorrefinaria que, de acordo com o comitê de Bioenergia da Agência Internacional de Energia (AIE, 2014), é a unidade industrial que permite o processamento sustentável da biomassa em produtos comercializáveis (químicos, polímeros e materiais) e energia (combustíveis, energia elétrica e calor). Analogamente a uma refinaria de petróleo, a biorrefinaria é uma instalação que integra processos e equipamentos que visam a valorização completa da biomassa a fim de

maximizar o valor global da cadeia produtiva (CHERUBINI, 2010). Um esquema geral de uma biorrefinaria é apresentado na Figura 2.3.

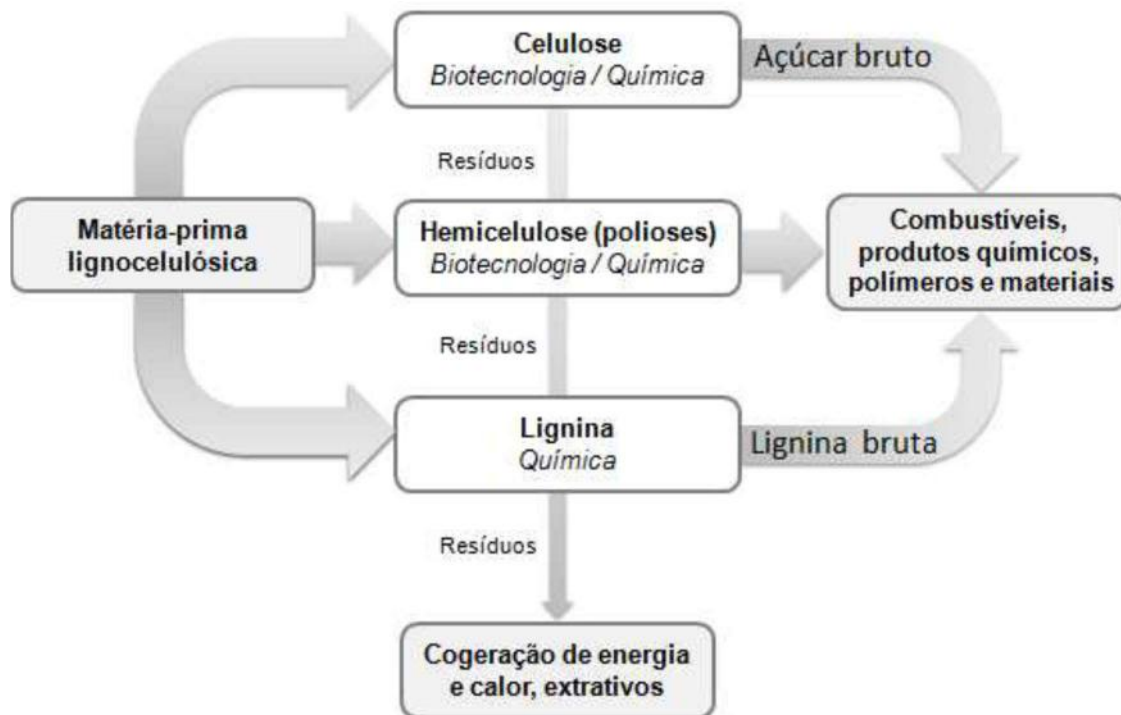


Figura 2.3. Esquema geral de uma biorrefinaria (adaptado de KAMM *et al.*, 2006).

De maneira geral, as etapas particulares que definem uma biorrefinaria são (GIRISUTA, 2007):

- Separação dos componentes da biomassa (celulose, hemicelulose e lignina) em suas respectivas unidades primárias de fracionamento e despolimerização;
- Conversão destas frações em produtos de pronto consumo ou em intermediários químicos utilizados em um segundo processo de refino, tais como as moléculas plataforma;
- Transformações catalíticas adicionais dos intermediários químicos em produtos finais de maior valor agregado;
- Utilização dos resíduos gerados em cada uma das etapas na cogeração de energia e calor.

Atualmente, a perspectiva é que a mudança em direção a uma economia/indústria global mais sustentável tenha a bioenergia, os biocombustíveis e os bioprodutos como pilares e a biorrefinaria como base. De maneira mais específica, o fator que promoverá o desenvolvimento das biorrefinarias será a produção eficiente de biocombustíveis concomitantemente com a coprodução de materiais e químicos “verdes”, resultando, assim, em benefícios econômicos e ambientais para a sociedade.

2.2. Produção de biocombustíveis a partir da biomassa lignocelulósica

2.2.1. Processos de conversão da biomassa

Além da queima da madeira como fonte de calor, álcoois e óleos derivados da biomassa têm sido usados como fontes de energia desde 6000 anos a.C. Atualmente, os biocombustíveis líquidos mais amplamente utilizados em nossa sociedade são o bioetanol e o biodiesel, compostos estes obtidos a partir de culturas destinadas a alimentação humana. Também conhecidos como biocombustíveis de primeira geração ou biocombustíveis convencionais, o bioetanol e biodiesel derivam dos processos de fermentação dos açúcares e do amido e de transesterificação dos triglicerídeos, respectivamente (SERRANO-RUIZ *et al.*, 2012; ALONSO *et al.*, 2010).

Apesar de já possuir tecnologia madura e estarem disponíveis comercialmente, os biocombustíveis de primeira geração apresentam algumas desvantagens, tais como a produção competitiva com o mercado de alimentos e menor densidade energética que a da gasolina. Por este motivo, torna-se necessário o desenvolvimento de novas tecnologias que permitam a produção de biocombustíveis avançados (biocombustíveis de segunda geração) que, por sua vez, abrangem os álcoois superiores (C4 – C7), devido à similaridade de densidade energética e polaridade com a gasolina, e os hidrocarbonetos líquidos que são quimicamente idênticos àqueles usados no setor de transportes (SERRANO-RUIZ *et al.*, 2012).

Dessa forma, os processos disponíveis mais empregados para a conversão da biomassa em biocombustíveis são os termoquímicos e os hidrolíticos (Figura 2.4). As rotas termoquímicas envolvem o processamento da biomassa a elevada temperatura e/ou pressão (por exemplo: pirólise, gaseificação e liquefação). A decomposição térmica desta

matéria-prima rende intermediários, tais como o bio-óleo e o gás de síntese, que necessitam ser beneficiados por processos químicos e catalíticos (hidrodesoxigenação e síntese de Fischer-Tropsch), visando a produção de combustíveis com uma ampla variedade de hidrocarbonetos (ALONSO *et al.*, 2010).

Já os processos hidrolíticos consistem em separar os carboidratos (celulose e hemicelulose) da lignina, sendo os monômeros dos açúcares posteriormente convertidos em moléculas plataforma (compostos químicos versáteis que podem ser transformados na mais vasta gama de produtos, inclusive em hidrocarbonetos na faixa da gasolina e do diesel) ou diretamente em biocombustíveis (por exemplo: etanol) por vias catalíticas ou biológicas. Apesar de ser a única rota capaz de produzir moléculas plataforma, os processos hidrolíticos são mais complexos e mais caros que os termoquímicos (ALONSO *et al.*, 2010).

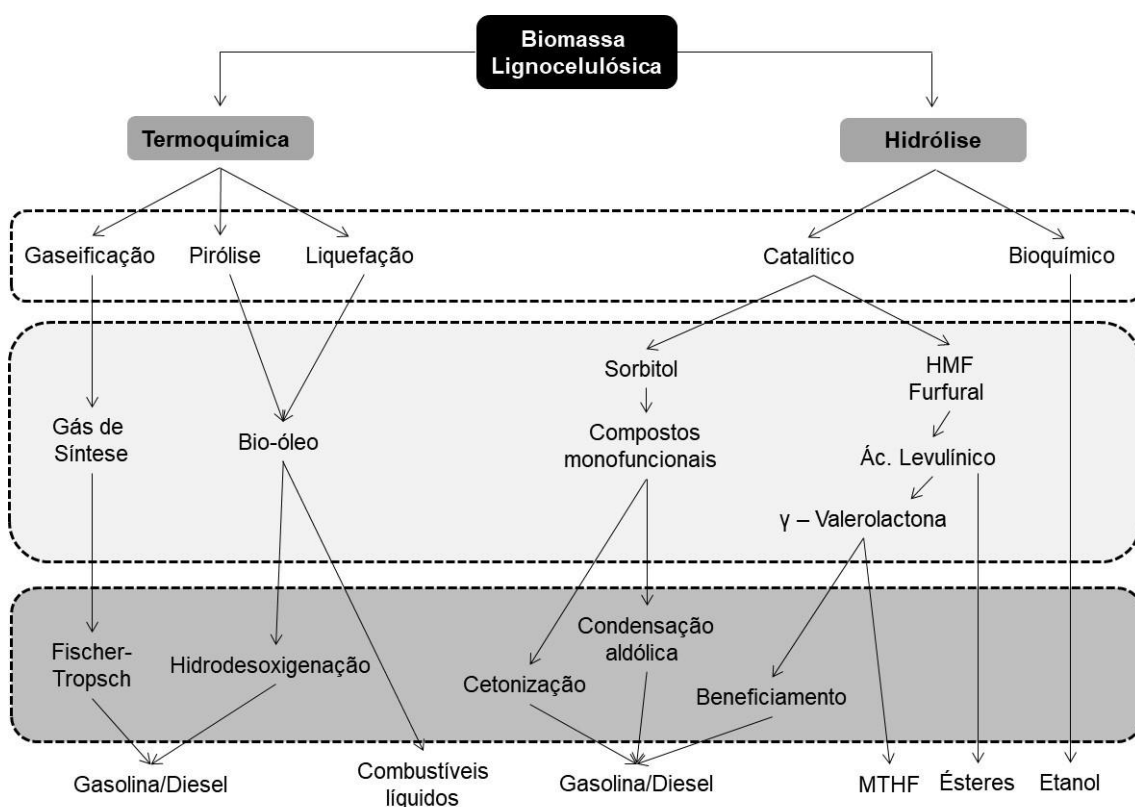


Figura 2.4. Diversas estratégias para a conversão de biomassa lignocelulósica residual via rotas termoquímicas e hidrolíticas (adaptado de ALONSO *et al.*, 2010).

2.2.2. Rotas termoquímicas de processamento

As rotas termoquímicas podem ser enquadradas no processo de conversão da biomassa em combustíveis líquidos conhecido por *Biomass to Liquids* (BTL). Os combustíveis provenientes da tecnologia BTL exibem qualidade superior à dos de origem fóssil, uma vez que apresentam menor emissão de CO₂ e NO_x, teores insignificantes de enxofre e qualidade ajustada aos padrões desejados de número de octanos e cetanos. Além disso, estes combustíveis podem ser utilizados nos motores a combustão já existentes sem que seja necessário realizar adaptações ou modificações dos mesmos. Atualmente, as principais rotas que empregam a tecnologia BTL são a gaseificação acoplada à síntese de Fischer-Tropsch, a liquefação e a pirólise (SWAIN *et al.*, 2011, TRIPPE *et al.*, 2011).

A gaseificação é um processo termoquímico onde a biomassa é convertida em uma mistura de gases na presença de agentes oxidantes tais como oxigênio, ar e/ou vapor. A mistura gasosa resultante é constituída, majoritariamente, por CO, CO₂, H₂, CH₄ e N₂, e sua composição depende de diversos fatores, incluindo a composição da alimentação, teor de água, temperatura de reação e extensão da oxidação dos produtos da pirólise (BRIDGWATER, 2003).

O processo de gaseificação envolve basicamente três etapas reacionais: a primeira consiste na secagem da biomassa para eliminação de umidade; a segunda compreende a reação de pirólise, na qual são formados gases, vapores de alcatrão/óleo e resíduos de carvão; por fim, na última etapa, ocorre a gaseificação dos produtos da pirólise. Em razão das limitações físicas do reator e das reações químicas envolvidas, nem todo o líquido produzido na etapa de pirólise é completamente convertido em gás, levando, assim, à formação do alcatrão que pode obstruir as linhas e contaminar o produto final. Além disso, devido às elevadas temperaturas envolvidas na gaseificação, o alcatrão tende a ser refratário e a sua remoção por processos térmicos, catalíticos ou físicos é bastante difícil (BRIDGWATER, 2006).

A liquefação consiste no processo de conversão direta da biomassa em produtos líquidos. Este método ocorre em faixas intermediárias de temperatura (400-600 °C), elevadas pressões (100-200 bar), e na presença de catalisadores alcalinos. Além disso, podem ser requeridos também reagentes suplementares como CO e H₂ para gerar uma atmosfera redutora e facilitar, assim, o processamento global. A liquefação pode fornecer combustíveis líquidos semelhantes aos produtos de origem fóssil, além de produzir

compostos químicos de alto valor agregado. Entretanto, a tecnologia encontra entraves na sua comercialização devido ao seu baixo rendimento em óleo (entre 20 e 50 % m/m), qualidade inferior do produto final (alcatrão pesado presente no óleo), parâmetros operacionais rigorosos (elevada pressão e temperatura) e necessidade de catalisadores e outros reagentes (VERMA *et al.*, 2011).

A pirólise consiste na decomposição térmica da matéria orgânica na ausência de oxigênio. Os produtos provenientes deste processo são o carvão e um gás, que contém vapores condensáveis, a partir do qual um líquido, chamado bio-óleo, é obtido. As proporções dos produtos dependem do tipo de pirólise empregada que, por sua vez, se diferencia pelos parâmetros de processo utilizados tais como a temperatura de reação e o tempo de residência dos vapores dentro do reator (BRIDGWATER, 2012), como pode ser observado na Tabela 2.1.

Tabela 2.1. Rendimento típico dos produtos para os diferentes tipos de pirólise (adaptado de BRIDGWATER, 2012).

Tipo de Pirólise	Condições		Rendimentos (%)		
	Temperatura	Tempo de Residência	Líquido	Sólido	Gás
Lenta	~ 400 °C	Muito Longo (Dias)	30 %	35 %	35 %
Intermediária	~ 500 °C	Moderado (10-30 s)	50 %	25 %	25 %
Rápida	~ 500 °C	Muito Rápido (< 2 s)	75 %	12 %	13 %

Dependendo da temperatura de reação empregada, tempos longos de residência dos vapores conduzem a diferentes proporções dos produtos. Enquanto que baixas temperaturas favorecem a produção de carvão, altas temperaturas contribuem para a geração de gás. Já temperaturas moderadas e tempos de residência curtos são ideais para produção de líquidos que podem alcançar rendimentos de até 75 % m/m. A pirólise rápida é particularmente interessante, pois o líquido produzido pode ser armazenado e

transportado, além de ser usado como fonte de energia e de produtos químicos (BRIDGWATER, 2012).

Os produtos da pirólise podem ser usados em diversas aplicações. Os gases (normalmente CO₂, CO, CH₄ e H₂) são queimados visando à geração de energia para o próprio processo. O carvão pode ser usado como combustível, também gerando energia para o processo ou para processos metalúrgicos onde pode substituir o coque. Além disso, o carvão também pode ser usado ou como sumidouro de carbono (capturando-o da atmosfera) ou como fertilizante, uma vez que melhora a textura do solo, retém e libera lentamente nutrientes e água para as plantas, e age como suporte para microrganismos (BRIENS *et al.*, 2008).

O bio-óleo é uma mistura multicomponente complexa e pode ser usado como substituto do óleo combustível em muitas aplicações incluindo caldeiras, fornos, motores e turbinas. Além disso, uma gama de produtos químicos de alto valor agregado pode ser extraída ou derivada do bio-óleo remetendo diretamente ao conceito de biorefinaria, onde a integração dos processos de produção de combustíveis e químicos é uma característica fundamental (BRIDGWATER, 2003).

2.2.3. Pirólise rápida: A maximização do bio-óleo

Basicamente, a pirólise rápida consiste em submeter a biomassa a um rápido aquecimento desde a temperatura ambiente até ~500 °C durante poucos segundos (0,5-3 s) sob uma atmosfera livre de oxigênio. O curto tempo de exposição da matéria orgânica ao calor resulta na aceleração de processos de transferência de massa e de calor, e de fenômenos de transição de fases (BRIDGWATER, 2012; VERMA *et al.*, 2011; CZERNIK E BRIDGWATER, 2004).

Nesse processo, a biomassa se decompõe rapidamente para gerar vapores, aerossóis, gases não-condensáveis e carvão. Após resfriamento e condensação, um líquido marrom escuro, denominado bio-óleo, é formado sendo que rendimentos elevados são favorecidos pelas seguintes condições de operação (BRIDGWATER, 2012):

- Elevada taxa de aquecimento e alta taxa de transferência de calor, requerendo, assim, partículas de biomassa suficientemente pequenas;

- Rígido controle de temperatura em torno de 500 °C para maximizar o rendimento de líquidos;
- Pequeno tempo de residência dos vapores quentes da pirólise, sendo tipicamente menor que 2 segundos para minimizar reações secundárias;
- Remoção rápida do carvão para reduzir o craqueamento dos vapores;
- Rápido resfriamento dos vapores da pirólise para obter o bio-óleo.

O principal produto da pirólise rápida, o bio-óleo, é um líquido constituído por uma emulsão contendo água e uma ampla variedade de compostos orgânicos derivados das reações de despolimerização e fragmentação dos três principais componentes da biomassa: celulose, hemicelulose e lignina. O componente mais abundante no bio-óleo é a água (10-30 % em peso), sendo resultante da umidade original existente na biomassa e das reações de desidratação que ocorrem durante a pirólise. Sua presença contribui com efeitos positivos e negativos sobre as propriedades do bio-óleo. Se por um lado, melhora as características de fluidez do produto (diminuição da viscosidade), por outro reduz o poder calorífico, ocasionando o aumento do atraso da ignição e a diminuição da taxa de combustão. Além da água, o bio-óleo contém uma vasta gama de compostos orgânicos, tais como aldeídos, cetonas, açúcares, ácidos carboxílicos, ésteres, furanos, guaiacóis, fenóis, dentre outros (MORTENSEN *et al.*, 2011; CZERNIK E BRIDGWATER, 2004).

Em razão do alto teor de água, o bio-óleo pode ser considerado uma micro-emulsão, onde a fase contínua é uma solução aquosa dos produtos da decomposição da holocelulose (celulose e hemicelulose) que estabiliza a fase dispersa de lignina pirolisada por formação de ligações de hidrogênio (BRIDGWATER, 2003).

A composição específica do bio-óleo depende da natureza da biomassa e das condições operacionais da pirólise (CZERNIK E BRIDGWATER, 2004). De acordo com AKHTAR E AMIN (2012), as variáveis operacionais que mais influenciam a produção do bio-óleo são: a temperatura final da pirólise, a vazão do gás de arraste, o tempo de residência, a taxa de aquecimento da biomassa, o tamanho de partícula, o tipo de reator e os teores de umidade e cinzas da biomassa. A Tabela 2.2 apresenta a composição química típica de bio-óleos obtidos por pirólise rápida de biomassas de diferentes naturezas mostrando o quão complexa é a composição desse líquido.

Tabela 2.2. Composição química típica de bio-óleos oriundos da pirólise do bagaço e da palha de cana-de-açúcar (adaptado de PATTIYA *et al.*, 2012).

Componentes	Porcentagem da área do pico cromatográfico (%)			
	Bagaço de cana-de-açúcar	Palha de cana-de-açúcar	Talo de mandioca	Rizoma de mandioca
2-Butanona	1,04	0,37	0,87	0,51
Ácido Fórmico	0,21	0,00	0,64	0,00
Ácido Acético	12,25	11,68	16,29	16,54
1-Hidroxi-2-Propanona	7,02	1,77	7,73	8,63
Tolueno	0,51	0,00	0,30	0,22
3-Hidroxi-2-Butanona	0,45	0,57	0,29	0,27
Ácido Propanóico	0,93	1,23	0,81	0,76
Ciclopentanona	0,78	0,42	0,55	0,46
1-Hidroxi-2-Butanona	1,22	1,43	0,59	0,84
3-Hidroxipropanal	0,45	0,67	1,48	1,09
o-Xileno	0,29	0,00	0,00	0,13
3-Furaldeído	0,00	0,24	0,00	0,26
Furfural	0,21	4,73	0,37	2,31
Ciclohexanona	0,46	0,11	0,17	0,15
Estireno	0,19	0,22	0,11	0,06
3-Metil-Ciclopentanona	0,44	0,11	0,00	0,00
Ácido Butanóico	0,33	0,84	0,75	0,58
3-Metil-Furano	0,00	4,73	4,73	1,78
3-Furanometanol	1,75	1,03	0,66	0,74
1-(Acetiloxi)-2-Propanona	1,28	3,33	1,21	1,29
2-Metil-2-Ciclopenten-1-ona	2,17	0,00	1,32	1,49
1-(2-Furanyl)-Etanona	0,00	0,52	0,40	0,44
2-Ciclopenteno-1,4-diona	0,00	0,00	0,23	0,13
Ácido Pentanóico	0,16	0,21	0,00	0,00
Benzaldeído	0,56	0,42	0,47	0,27
2,5-Hexenodiona	0,25	0,48	0,00	0,00
5-Metil-2-Furanocarboxaldeído	0,23	0,67	0,50	0,35
3-Metil-2-Ciclopenten-1-ona	2,29	2,24	1,50	1,58
Butirolactona	1,03	1,05	0,71	0,54
2(5H)-Furanona	0,00	0,00	1,36	1,58
5-Metil,2(5H)-Furanona	0,00	0,00	0,44	0,33
3-Metil-2-Hidroxi-2-Ciclopenten-1-ona	3,26	6,54	3,81	4,45
2-Metil-Benzofurano	1,28	0,00	0,00	0,14
Fenol	6,47	5,66	2,44	2,68

2-Metoxi-Fenol	4,47	1,60	2,78	4,93
2-Metil-Fenol	2,61	2,12	1,88	2,00
Maltol	0,38	0,00	0,41	0,38
2,6-Dimetil-Fenol	1,31	1,66	0,00	1,19
2,5-Dimetil-Fenol	0,00	0,58	2,02	0,41
Naftaleno	0,59	0,00	0,20	0,09
5-(Hidroximetil)-2-Furanocarboxaldeído	0,00	0,00	0,83	0,00
4-Metil-Fenol	3,13	5,83	2,47	2,16
3-Metil-Fenol	2,41	0,00	1,93	2,04
2 –Metoxi-4-Metil-Fenol	1,05	0,76	1,46	2,40
2-Etil-Fenol	2,21	0,00	0,00	1,04
2,3-Dimetil-Fenol	1,98	1,55	2,02	1,95
2,3,5-Trimetil-Fenol	0,31	0,19	0,29	0,27
3-Etil-Fenol	7,86	8,82	0,73	0,57
2,4-Dimetil-Fenol	0,62	0,48	0,30	0,41
4-Etil-2-Metoxi-Fenol	2,90	2,17	1,25	2,03
2,4,6- Trimetil-Fenol	0,35	0,35	0,75	0,10
2-Metoxi-4- Vinilfenol	4,74	4,74	1,68	2,85
1-Trideceno	0,61	0,61	0,64	0,00
Eugenol	0,69	0,69	1,26	2,14
2-Metoxi-4-Propil-Fenol	0,18	0,18	0,27	0,51
1,2-Benzenodiol	1,76	1,76	5,73	2,12
2,6-Dimetoxi-Fenol	3,16	3,16	1,78	3,67
2-Metoxi-4-(1-Propenil)-Fenol	0,46	0,46	0,00	0,00
4-Metil-1,2-Benzenodiol	0,22	0,22	3,72	0,24
4-(2-Propenil)-Fenol	0,59	0,59	0,00	0,00
(E)-2-Metoxi-4-(1-Propenil)-Fenol	1,96	1,96	3,33	6,19
Vanilina	1,14	1,14	3,09	2,53
Hidroquinona	1,52	1,52	1,72	0,98
1-(4-hidroxi-3-metoxifenil),etanona	0,00	0,00	2,26	1,70
2,6-Dimetoxi-4-(2-Propenil)-Fenol	0,81	0,81	1,12	2,96
4-Hidroxi-3,5-dimetoxi, benzaldeído	0,00	0,00	0,86	1,01
1-(4-Hidroxi-3,5-Dimetoxifenil)-Etanona	0,18	0,18	0,47	0,53
Ácido n-Hexanóico	2,27	2,27	2,03	0,00

Comparando o bio-óleo com o óleo cru, conforme mostrado na Tabela 2.3, é possível observar que além do elevado teor de água, o bio-óleo contém uma quantidade expressiva de oxigênio. Essas características acarretam a redução do poder calorífico do

óleo de origem pirolítica. Além disso, os compostos oxigenados são responsáveis pelo o aumento de acidez no bio-óleo, além de comprometerem a sua homogeneidade e viscosidade devido à presença de moléculas quimicamente reativas.

Uma suposição é de que as ligações duplas existentes em muitos dos compostos presentes no bio-óleo são ativas na polimerização em presença de ar. Ademais, cetonas, aldeídos e ácidos orgânicos podem reagir entre si para formar éteres, acetáis e hemiacetáis, conduzindo a um aumento da massa molecular média e da viscosidade do bio-óleo. Dessa forma, a qualidade do bio-óleo pode ser prejudicada pelo tempo de armazenagem, levando a uma inevitável separação de fases (MORTENSEN *et al.*, 2011).

Tabela 2.3. Comparação entre as propriedades do bio-óleo e do óleo cru (adaptado de MORTENSEN *et al.*, 2011).

	Bio-Óleo	Óleo Cru
Teor de Água (%m/m)	15 – 30	0,1
pH	2,8 – 3,8	–
ρ (kg/L)	1,05 – 1,25	0,86
$\mu_{50^{\circ}\text{C}}$ (cP)	4 – 100	180
Poder Calorífico (MJ/kg)	16 – 19	44
C (%m/m)	55 – 65	83 – 86
O (%m/m)	28 – 40	<1
H (%m/m)	5 – 7	11 – 14
S (%m/m)	< 0,05	< 4
N (%m/m)	< 0,4	< 1
Cinzas (%m/m)	< 0,2	0,1

Tendo em vista as principais características apresentadas pelo o bio-óleo, é possível constatar que sua qualidade é desfavorecida pela presença dos compostos oxigenados. Por esse motivo, o beneficiamento do bio-óleo objetivando a remoção de oxigênio é importante de modo a se obter um produto líquido com especificações químicas e físicas semelhantes às dos derivados fósseis.

2.3. Beneficiamento do bio-óleo

2.3.1. Métodos de beneficiamento do bio-óleo

Os métodos de beneficiamento podem ser categorizados em: físicos (filtração, emulsificação e adição de solvente) ou catalíticos (hidrotratamento, hidrogenólise, hidrocrackeamento, craqueamento, reforma, dentre outros) (PARK *et al.*, 2011). A Tabela 2.4 apresenta uma breve descrição dos principais processos de beneficiamento do bio-óleo que têm sido estudados na literatura.

Dentre os métodos existentes, o beneficiamento catalítico fornece uma melhora significativa na qualidade do bio-óleo, promovendo desde a sua simples estabilização até a produção de combustíveis de alta qualidade. Dada a multiplicidade de tipos de ligação C-O presentes no bio-óleo que se diferenciam entre si pelas forças de ligação e rotas reacionais preferenciais de desoxigenação, o termo “beneficiamento catalítico” representa na verdade uma rede complexa de múltiplas reações, dentre as quais podem ser citadas: descarboxilação, decarbonilação, hidrogenólise, desalcoxilação, craqueamento, hidrocrackeamento, hidrogenação, desalquilação e hidrodessoxigenação. Além disso, a formação de carbono polimérico é uma reação paralela bastante significativa que ocorre (RUDDY *et al.*, 2014).

A remoção de oxigênio por meio das reações de descarboxilação e decarbonilação (DCO) se dá pela formação de CO₂ e CO, respectivamente. Embora estas reações sejam eficientes na desoxigenação de aldeídos e ácidos carboxílicos, a perda parcial de carbono reduz a eficiência do processo de conversão da biomassa em combustíveis. Já as reações de craqueamento (CRA), hidrocrackeamento (HCR) e hidrogenação (HID) produzem alcenos que são subsequentemente hidrogenados a alcanos ou podem também gerar álcoois. A eliminação de oxigênio via craqueamento conduz à formação de CO₂. Estas três reações são importantes no que se refere à redução do teor de aromáticos (pela reação de HID) e controle do tamanho de cadeia e do grau de ramificação (pelas reações de CRA, HCR). Contudo, temperaturas elevadas são requeridas para alcançar níveis desejáveis de desoxigenação e isto leva à degradação do bio-óleo, pois gases leves e carbono são produzidos devido ao aumento da taxa de craqueamento.

Tabela 2.4. Descrição breve das principais técnicas de beneficiamento do bio-óleo (XIU E SHAHBAZI, 2012).

MÉTODOS DE BENEFICIAMENTO	CONDIÇÕES DE TRATAMENTO/ REQUISITOS	MECANISMOS DE REAÇÃO/ DESCRIÇÃO DO PROCESSO	PRÓS	CONTRAS
Hidrotratamento/ Hidrorrefino	Condições brandas (~360°C/pressão moderada), químicos necessários: H ₂ , catalisador (ex: CoMo, NiMo)	Hidrogenação sem craqueamento simultâneo (eliminação de N, O e S como NH ₃ , H ₂ O e H ₂ S)	Rota barata e já comercializada	Elevado coqueamento e qualidade inferior dos combustíveis obtidos
Hidrocraqueamento/ Hidrogenólise/ Craqueamento catalítico	Condições Severas (>350°C, 100-2000 psi) químicos necessários: H ₂ , solventes doadores, catalisador (ex: Ni/Al ₂ O ₃ -TiO ₂)	Hidrogenação com craqueamento simultâneo Destrutiva (resulta em produtos de baixo peso molecular)	Produz grande quantidade de compostos leves	Obstrução de reatores, alto custo do processo, desativação de catalisadores, equipamentos complexos
Fluido sub-/super-crítico	Condições brandas, e uso de solventes orgânicos como álcool, acetona, acetato de etila e glicerol	Mecanismo baseado nas propriedades de transporte: difusividade semelhante à de gás e viscosidade semelhante à de líquido, por isso dissolve compostos não solúveis nas fases gasosa e líquida do solvente	Maior rendimento de óleo, melhor qualidade do combustível (menor teor de oxigênio e baixa viscosidade)	Alto custo do solvente
Adição de solvente (adição direta ou esterificação do óleo com álcool e catalisadores ácidos)	Condições brandas e uso de solventes polares como metanol, etanol e furfural	Reduz a viscosidade por 3 mecanismos: (1) diluição física (2) diluição molecular (3) reações químicas de esterificação e acetilação.	Técnica mais prática (simples, baixo custo de alguns solventes e garante efeitos benéficos as propriedades do bio-óleo)	Mecanismo de adição do solvente ainda não é compreendido
Emulsificação/ Emulsão	Condições intermediárias e uso de surfactantes.	Combina diretamente com o diesel através do uso de surfactantes que torna o bio-óleo miscível em diesel	Simples, baixa corrossividade	Processo requer alta energia para a produção
Reforma a vapor	Elevadas temperaturas (800-900°C) e uso de catalisadores	Reforma a vapor catalítica + reação de deslocamento gás-água	Produz H ₂ como fonte de energia limpa	Processo complicado que requer catalisadores estáveis,
Extração química do bio-óleo	Condições brandas	Extração por solvente ou modificação química	Extração de químicos de alto valor agregado	Ainda é necessário o baixo custo de separação e técnicas de refino

As reações de hidrogenólise (HDG) e hidrodesoxigenação (HDO) removem o oxigênio sob a forma de H₂O e conservam todo o carbono presente no bio-óleo original. A produção de alcanos por meio da hidrodesoxigenação se dá pelas rotas sequenciais de hidrogenação-desidratação-hidrogenação. A desalcoilação (DAO) é relacionada com a hidrogenólise e elimina o oxigênio como um álcool. Em contraste, a ligação ArO – CH₃ pode ser quebrada via desalquilação, especificamente desmetilação (DEM), e o grupamento metil pode ser transferido para o anel aromático por meio da reação de transferência de metila (TM) (RUDDY *et al.*, 2014). A Figura 2.5 apresenta de maneira simplificada a rede de reações de desoxigenação.

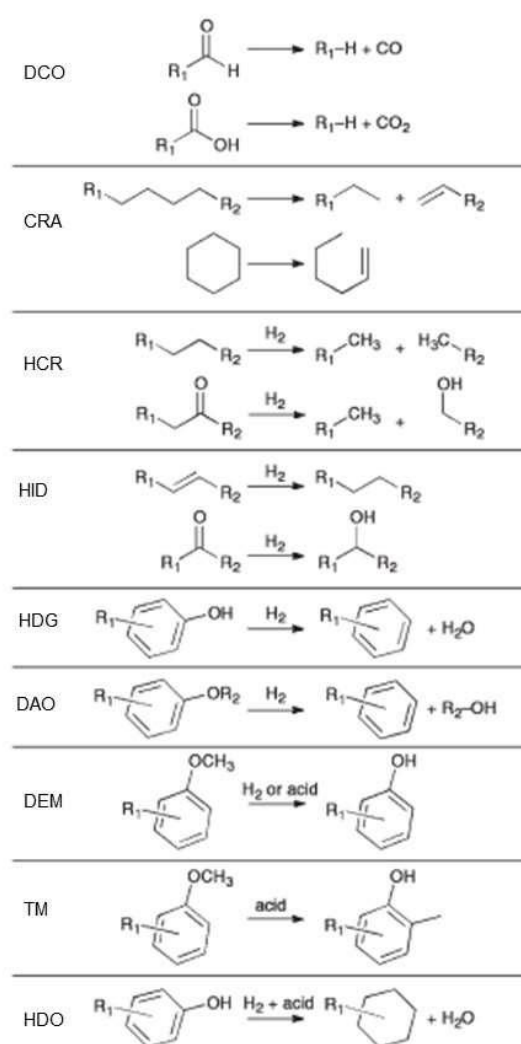


Figura 2.5. Esquema simplificado da rede de reações de desoxigenação do bio-óleo (adaptado de RUDDY *et al.*, 2014).

Dentre todas as reações apresentadas, a reação de hidrodessoxigenação é a ideal tanto para maximizar a produção de combustível quanto para melhorar a qualidade do produto final, uma vez que o oxigênio é eliminado como H_2O e hidrocarbonetos saturados são formados sem que haja a perda de carbono. Para esta rota reacional, sabe-se da literatura que sítios de hidrogenação (metálicos) e sítios ácidos, que promovem as reações de desidratação, são importantes nos catalisadores de HDO e esta bifuncionalidade é um ponto crucial no que diz respeito ao desenvolvimento desses materiais.

Diferentes catalisadores já foram investigados em reações de hidrodessoxigenação visando o beneficiamento do bio-óleo. A Tabela 2.5 baseia-se na revisão publicada pelo grupo de MORTENSEN em 2011 e apresenta uma visão geral dos trabalhos de desoxigenação que empregaram cargas reais do óleo de pirólise como reagente, sendo detalhado os catalisadores, as condições operacionais e os parâmetros de qualidade que revelam a extensão da reação: rendimento em óleo ($R_{\text{óleo}}$) e grau de desoxigenação (GDO).

Estudos relacionados ao beneficiamento catalítico do bio-óleo iniciaram-se na década de 1980, onde a hidrodessoxigenação era realizada em presença de catalisadores tipicamente utilizados na hidrodessulfurização (HDS) das frações de petróleo ($Co-MoS_2/Al_2O_3$ e $Ni-MoS_2/Al_2O_3$), empregando condições operacionais similares às do processo comercial de HDS. Resultados positivos de desoxigenação do bio-óleo em níveis adequados ao uso como combustíveis foram alcançados. Entretanto, uma série de problemas fundamentais surgiu, incluindo a remoção de enxofre do catalisador, o que exige constante sulfetação, e a instabilidade do suporte de alumina no ambiente de elevado teor de água do bio-óleo. A presença de H_2O favorece a formação da boemita que, por sua vez, acarreta a oxidação do níquel e desativação irreversível do catalisador (BRIDGWATER, 2012; ELLIOT, 2007; BAKER E ELLIOT, 1988).

A desoxigenação catalítica seletiva também pode ser realizada empregando metais nobres, tais como Pt, Pd, Ru e Rh. Na reação de HDO, os rendimentos em óleo podem atingir valores próximos a 80 % m/m e elevadas taxas de desoxigenação são obtidas (Tabela 2.5).

Tabela 2.5. Visão geral dos principais trabalhos publicados sobre beneficiamento catalítico de cargas reais de bio-óleo (adaptado de MORTENSEN *et al.*, 2011).

Catalisador	Reator	Alimentação	Tempo (h)	P (bar)	T (°C)	GDO (%)	O/C	H/C	R _{óleo} (%m/m)	Referência
Pt/C	Batelada	Bio-óleo	4	145	320	82	0,2	1,3	36	ELKASABI <i>et al.</i> , 2014
Ru/C	Batelada	Bio-óleo	4	145	320	78	0,2	1,3	39	ELKASABI <i>et al.</i> , 2014
Ni/Al ₂ O ₃	Batelada	Bio-óleo	1-3	100	150-350	70	0,1	1,1	37	ARDIYANTI <i>et al.</i> , 2012 a
Ni-Cu/Al ₂ O ₃	Batelada	Bio-óleo	1-3	100	150-350	57	0,2	1,3	42	ARDIYANTI <i>et al.</i> , 2012 a
Ni-Cu/TiO ₂	Batelada	Bio-óleo	1-3	200	150-350	62	0,2	1,4	46	ARDIYANTI <i>et al.</i> , 2012 b
Ni-Cu/ZrO ₂	Batelada	Bio-óleo	1-3	200	150-350	60	0,2	1,3	40	ARDIYANTI <i>et al.</i> , 2012 b
Cu/Al ₂ O ₃	Batelada	Bio-óleo	1-3	100	150-350	74	0,1	1,0	37	ARDIYANTI <i>et al.</i> , 2012 a
Ru/C	Contínuo	Bio-óleo	0,2 ^a	230	350-400	73	0,1	1,5	38	VENDERBOSCH <i>et al.</i> , 2010
Ru/ Al ₂ O ₃	Batelada	Bio-óleo	4	200	350	78	0,4	1,2	36	WILDSCHUT <i>et al.</i> , 2009
Ru/C	Batelada	Bio-óleo	4	200	350	86	0,8	1,5	53	WILDSCHUT <i>et al.</i> , 2009
Ru/TiO ₂	Batelada	Bio-óleo	4	200	350	77	1,0	1,7	67	WILDSCHUT <i>et al.</i> , 2009
Pd/C	Batelada	Bio-óleo	4	200	350	85	0,7	1,6	65	WILDSCHUT <i>et al.</i> , 2009
Ni-MoS ₂ /Al ₂ O ₃	Batelada	Bio-óleo	4	200	350	74	0,1	1,5	28	WILDSCHUT <i>et al.</i> , 2009
Co-MoS ₂ /Al ₂ O ₃	Batelada	Bio-óleo	4	200	350	81	0,8	1,3	26	WILDSCHUT <i>et al.</i> , 2009
Pd/C	Contínuo	Bio-óleo	4 ^b	140	340	64	0,1	1,5	48	ELLIOT <i>et al.</i> , 2009
Co-MoS ₂ /Al ₂ O ₃	Contínuo	Bio-óleo	4	300	370	100	0,0	1,8	33	BALDAUF <i>et al.</i> , 1994
Ni-MoS ₂ /Al ₂ O ₃	Contínuo	Bio-óleo	0,5 ^a	85	400	28	-	-	84	SHEU <i>et al.</i> , 1988
Pt/Al ₂ O ₃ /SiO ₂	Contínuo	Bio-óleo	0,5 ^a	85	400	45	-	-	81	SHEU <i>et al.</i> , 1988

^a Inverso do WHSV

^b Inverso do LHSV

^c Tempo de residência do vapor da pirólise

Contudo, metais nobres são muito caros, tornando-os pouco atrativos para uso industrial. Assim, uma alternativa economicamente viável consiste no uso de catalisadores baseados em metais não nobres como, por exemplo, Ni, Cu, Co, Fe e Mo, que são significativamente mais baratos do que os metais preciosos. Apesar do rendimento em óleo ser inferior ao obtido na presença de metais nobres, o grau de desoxigenação é equivalente (Tabela 2.5).

Entretanto, o emprego de cargas reais de bio-óleo como reagente nas reações de hidrodessoxigenação apresenta um ponto crítico no que diz respeito a sua estabilidade térmica, uma vez que este óleo possui moléculas reativas que podem sofrer polimerização quando aquecidas, levando à formação de alcatrão e carvão que acarreta o bloqueio e entupimento de linhas (ASADIERAGHI *et al.*, 2015). Além disso, este processo apresenta um elevado custo operacional devido à necessidade do uso de altas pressões de H₂ para a realização da hidrodessoxigenação, conforme pode ser visto na Tabela 2.5.

Uma maneira de contornar esse problema seria realizar o beneficiamento dos vapores da pirólise antes da etapa de condensação para a obtenção do bio-óleo, onde os vapores gerados passam através de um leito catalítico mantido a pressão atmosférica e 350 – 500 °C (ASADIERAGHI *et al.*, 2015), como observado na Figura 2.6. Considerando esta abordagem, a maioria dos trabalhos encontrados na literatura empregam gases inertes (N₂, He e Ar) como arraste e zeólitas (HZSM-5, H-Y, H-β, H-modernita, MCM-41, faujasita, dentre outros) como catalisadores (ENGTRAKUL *et al.*, 2016; LORENZETTI *et al.*, 2016; MULEY *et al.*, 2016; NAQVI *et al.* 2015; ASADIERAGHI *et al.*, 2015). Esses materiais têm por característica promover reações de craqueamento, aromatização, descarboxilação, decarbonilação e desidratação, levando à formação de CO₂, CO, H₂O e hidrocarbonetos leves. Consequentemente, o rendimento em óleo se torna limitado, já que há perda de carbono durante o processo.

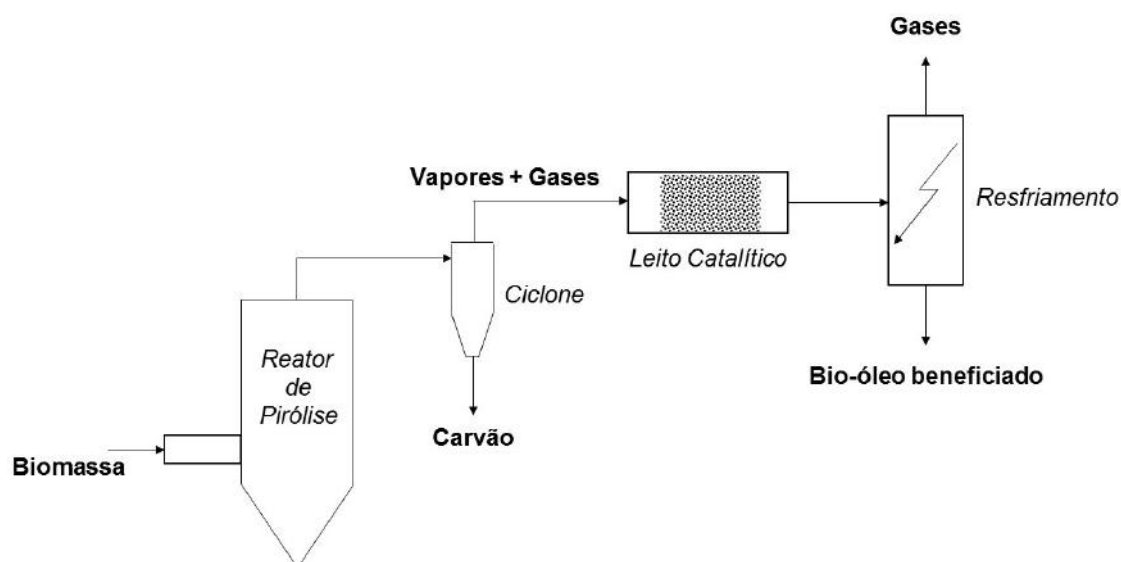


Figura 2.6. Esquema do processo de beneficiamento catalítico nos vapores da pirólise da biomassa.

Alguns dos poucos estudos da literatura que empregaram metais suportados como catalisadores no beneficiamento catalítico dos vapores da pirólise foram realizados pelos grupos de GRAMS *et al.* (2015) e KAEWPENGKROW *et al.* (2014 a; 2014 b). O primeiro grupo investigou o desempenho de catalisadores de Ni suportado em Al_2O_3 , SiO_2 , CeO_2 , MgO e ZrO_2 no beneficiamento dos vapores da pirólise da celulose. Os experimentos foram realizados a pressão atmosférica de He em um pirolisador de bancada acoplado a um GC/MS (Py-GC/MS), sendo a pirólise e a reação catalítica conduzidas a 600 °C. Os autores demonstraram que o uso dos catalisadores permitiu a redução do teor de oxigenados e o aumento de hidrocarbonetos. Os catalisadores Ni/ Al_2O_3 , Ni/ MgO e Ni/ ZrO_2 foram os que produziram mais hidrocarbonetos, sendo o primeiro responsável pela maior formação de alifáticos e o segundo pela de aromáticos. Além disso, os resultados revelaram que a acidez superficial exerceu influência significativa nos rendimentos da reação, levando ao aumento da produção de compostos desoxigenados.

Já KAEWPENGKROW *et al.* (2014a; 2014b) estudaram o beneficiamento dos vapores da pirólise dos resíduos de *Jatropha* empregando catalisadores de Pd, Ru ou Ni suportados em Al_2O_3 , $\text{CeO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$, ZrO_2 , $\text{CeO}_2\text{-ZrO}_2$, $\text{TiO}_2(\text{A})$ (fase anatase), $\text{CeO}_2\text{-TiO}_2(\text{A})$, $\text{TiO}_2(\text{R})$ (fase rutilo) ou $\text{CeO}_2\text{-TiO}_2(\text{R})$. Os testes foram conduzidos a pressão atmosférica e 600 °C em um pirolisador de bancada acoplado a um GC/MS (Py-GC/MS). Hélio foi usado como gás de arraste. Os principais produtos obtidos no experimento

realizado na ausência dos catalisadores foram ácidos carboxílicos (60,74 %). Comparando os catalisadores, as amostras à base de Al_2O_3 foram as que apresentaram maior formação de hidrocarbonetos (~ 40 – 60 %), tendo os maiores rendimentos seguido a ordem: $\text{Al}_2\text{O}_3 > \text{CeO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3 > \text{Ni/CeO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3 > \text{Ru/CeO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$.

É válido salientar que tanto no trabalho de GRAMS *et al.* (2015) quanto nos de KAEWPENGKROW *et al.* (2014 a; 2014 b) a desoxigenação completa não foi alcançada provavelmente devido ao emprego de He como gás de arraste ao invés de H_2 . Afinal, catalisadores à base de metais necessitam de hidrogênio para serem reativos nas reações de hidrogenação. Além disso, não é possível concluir se os catalisadores desativaram ou não, visto que o equipamento utilizado para os testes foi um Py-GC/MS que só opera em modo batelada e emprega quantidades mínimas de biomassa e catalisador.

Levando isto em consideração, o beneficiamento catalítico dos vapores pode ser favorecido pelo emprego de H_2 durante a reação de pirólise rápida ao invés dos gases inertes amplamente utilizados permitindo, assim, a reação entre os produtos voláteis formados e o hidrogênio. Embora a literatura mostre que a utilização de H_2 em um sistema de pirólise rápida não conduza a um grau de desoxigenação extenso a baixas pressões, a adição de catalisadores ao processo de beneficiamento tem se mostrado uma estratégia promissora (RESENDE, 2016). A associação entre a pirólise rápida realizada sob uma atmosfera redutora e o beneficiamento catalítico dos vapores de pirólise leva ao conceito de hidropirólise catalítica.

Além dos estudos sobre o beneficiamento de cargas reais de bio-óleo ou vapor de pirólise da biomassa, muitos grupos de pesquisa têm investigado também as reações de hidrodesoxigenação empregando moléculas modelo representativas do bio-óleo como reagentes. O estudo com moléculas modelo é frequentemente realizado com o objetivo de entender mais profundamente as etapas químicas que envolvem os mecanismos de desoxigenação. A Tabela 2.6 apresenta uma visão geral de alguns trabalhos recentes publicados sobre esse tema, sendo detalhado os catalisadores e as condições operacionais empregadas.

Tabela 2.6. Visão geral de alguns trabalhos recentes publicados sobre hidrodessoxigenação de moléculas modelo representativas do bio-óleo.

Fase ativa	Catalisador		Reagente	Reator	Solvente	P (bar)	T (°C)	Referência
	Suporte							
NiFe	Nanotubo de carbono		Guaiacol	Contínuo	---	30	300	FANG <i>et al.</i> , 2017
Mo	Al ₂ O ₃		Anisol	Contínuo	---	8	350-450	SAIDI <i>et al.</i> , 2017
Mo	Nanotubo de carbono		Anisol	Contínuo	---	8	300-400	RAHZANI <i>et al.</i> , 2017
Ni	SiO ₂ -Al ₂ O ₃ e Amberlyst 15		DIBK (2,6-dimetil-4-heptanona)	Batelada	Ciclohexano	13-21	120-150	MOORE <i>et al.</i> , 2016
Re e CuRe	SiO ₂		Guaiacol	Batelada	n-Dodecano	50	300	MARTÍNEZ <i>et al.</i> , 2016
Pt	Al ₂ O ₃ , SiO ₂ , ZrO ₂ , TiO ₂ , CeO ₂ e H-MFI (zeólita)		Guaiacol	Batelada	n-Hexadecano	50	180	HELLINGER <i>et al.</i> , 2015
Cu	HZSM-5 e H-Y	Acetona; 2-Butanona e Ciclohexanona		Contínuo	---	1	200	WITSUTHAMMAKUL E SOOKNOI, 2015
Pd	Al ₂ O ₃ , SiO ₂ e ZrO ₂	Fenol		Contínuo	---	1	300	DE SOUZA <i>et al.</i> , 2015
Pt, Pd, Ru e Rh	Al ₂ O ₃	Acetofenona		Contínuo	---	5-10	275-325	GONZÁLEZ <i>et al.</i> , 2015
MoO ₃	Al ₂ O ₃ , SiO ₂ , ZrO ₂ , TiO ₂ e CeO ₂	m-Cresol		Contínuo	---	1	320	SHETTY <i>et al.</i> , 2015
Pt, Pd e Ru	SBA-15	Dibenzofurano		Contínuo	n-Decano	30	280	WANG <i>et al.</i> , 2014
Ni	Al ₂ O ₃ , SiO ₂ , SBA-15 e Carbono ativado	Anisol		Batelada	n-Decano	5-30	180-220	JIN <i>et al.</i> , 2014
Pt, Pd, Ru e Rh	Heteropoliácidos, Al ₂ O ₃ e Carbono ativado	2-Octanona, Ciclohexanona, Acetofenona, Fenol, Guaiacol e Éter difenílico		Batelada	n-Heptano	5	120	ITAGAKI <i>et al.</i> , 2014
NiFe	Al ₂ O ₃	Alcool benzílico; Alcool furfurílico e Heptanoato de etila		Contínuo	Benzeno e n-Decano	1	300-400	LENG <i>et al.</i> , 2013

Continuação da Tabela 2.6

Catalisador		Reagente	Reator	Solvente	P (bar)	T (°C)	Referência
Fase ativa	Suporte						
Ni, Fe, Co, Cu, Pt, Pd, Ru, MnO, WO ₃ , MoO ₃ e V ₂ O ₅	Carbono ativado, Al ₂ O ₃ , SiO ₂ , ZrO ₂ , CeO ₂ , CeO ₂ -ZrO ₂ e MgAl ₂ O ₄	Fenol	Batelada	H ₂ O	100	275	MORTENSEN <i>et al.</i> , 2013
Pt e Ru	Carbono ativado e Al ₂ O ₃	Ácido acético; p-Cresol e p-Cresol+Ácido acético	Batelada	H ₂ O	48	300	WAN <i>et al.</i> , 2012
Pt, Ni, Co, Pt-Ni e Pt-Co	Al ₂ O ₃	m-Cresol	Contínuo	---	1	260	DO <i>et al.</i> , 2012
Pt, Pd, Ru e Rh	Al ₂ O ₃ , Al ₂ O ₃ -SiO ₂ e Carbono ativado acidificado	Guaiacol	Batelada	n-Decano	40	250	LEE <i>et al.</i> , 2012
Pt	Al ₂ O ₃ e MgO	Guaiacol	Contínuo	---	1	300	NIMMANWUDIPONG <i>et al.</i> 2012
Pt	SiO ₂ e H-Beta	Anisol	Contínuo	---	1	400	ZHU <i>et al.</i> , 2011
Pt, Pd, Ru e Rh	Al ₂ O ₃ , SiO ₂ , SiO ₂ -Al ₂ O ₃ e Carbono ativado	Fenol	Batelada	H ₂ O, NaOH+H ₂ O, H ₃ PO ₄ +H ₂ O	50	150-250	ZHAO <i>et al.</i> , 2011
Pd	Carbono ativado	4-Propilguaiacol; 4-Alilguaiacol; 4-Acetonil-guaiacol e 6- Metóxi-4-propilguaiacol	Batelada	H ₃ PO ₄ +H ₂ O	50	250	ZHAO <i>et al.</i> , 2009

Como pode ser observado na Tabela 2.6, diferentes moléculas modelo já foram usadas como reagente na reação de hidrodesoxigenação. Contudo, a maioria se assemelha por serem aromáticas, sendo representativas de compostos derivados da decomposição térmica da lignina, tais como: guaiacol, anisol, cresol e fenol.

De maneira geral, sistemas contínuos foram tipicamente usados para reações em fase gasosa e a pressão atmosférica, enquanto que os sistemas em batelada empregaram pressões de hidrogênio de até 50 bar. Em relação aos catalisadores, as fases ativas mais investigadas foram aquelas baseadas em metais nobres (Pt, Pd, Ru e Rh). No entanto, alternativas mais econômicas também já foram testadas, tais como Ni, Fe, Mo, Co e Cu. Em relação aos suportes, diversos materiais já foram empregados com esta finalidade, os quais podem-se apontar: zeólitas (HZSM-5, H- β , H-Y), carbono ativado, nanotubos de carbono, heteropoliácidos e óxidos metálicos (Al_2O_3 , ZrO_2 , CeO_2 , SiO_2 , TiO_2 , dentre outros). Em comum entre os trabalhos, nota-se que a acidez dos catalisadores exerce grande influência sobre o grau de desoxigenação.

A exemplo disso, pode-se citar o estudo de LEE *et al.* (2012) que investigaram a hidrodesoxigenação do guaiacol empregando catalisadores Pt, Pd, Ru e Rh suportados em Al_2O_3 , $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ e carbono ativado acidificado com ácido nítrico (NAC). O catalisador Rh/ $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ foi o que apresentou maior rendimento de ciclohexano (57 %) sem que fosse detectada a presença de moléculas oxigenadas no produto final. Comparativamente, os catalisadores Rh/ Al_2O_3 e Rh/NAC renderam, respectivamente, 25 % e 20 % do mesmo hidrocarboneto, sendo observada ainda a formação de ciclohexanol, ciclohexanona e 2-metoxiciclohexanol. Análises de TPD- NH_3 mostraram que a acidez dos catalisadores seguiu a ordem Rh/ $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ > Rh/ Al_2O_3 > Rh/NAC. Portanto, o alto rendimento de ciclohexano para a amostra Rh/ $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ pode ser explicado pela sua maior acidez, permitindo, assim, a reação de desidratação dos compostos oxigenados em seus sítios ácidos.

É interessante salientar que nos trabalhos reportados por ZHAO *et al.* (2011 e 2009) e WAN *et al.* (2012) o pH ácido da solução reacional que alimenta o reator batelada fez com que os níveis de seletividade ao hidrocarboneto aumentassem. Os autores explicam que, apesar da baixa acidez superficial dos catalisadores suportados em carbono ativado, o meio reacional ácido (obtido por meio da adição de H_3PO_4 ou ácido acético) rico em íons hidrônio foi capaz de promover a reação de desidratação.

2.3.2. Reação de hidrodessoxigenação do grupo carbonila de cetonas

Conforme mencionado, as moléculas derivadas da biomassa lignocelulósica constituintes do bio-óleo possuem uma grande variedade de grupos funcionais. O grupamento carbonila ($C=O$) é um dos quais apresenta maior destaque, pois pode ser encontrado tanto em compostos oxigenados simples (*e.g.* ácido acético e propanóico, acetona, acetaldeído, hidroxiacetona, 2-butanona, acetato de propila e ciclopentanona) quanto em moléculas mais complexas contendo o anel furânico (*e.g.* furfural, 2(5H)-furanona, hidroximetilfurfural e 5-metilfurfural) ou aromático/fenólico (*e.g.* benzaldeído, vanilina, acetovanilona e seringaldeído).

A remoção do oxigênio do grupo carbonila é comumente efetuada empregando-se a reação de hidrodessoxigenação, visto que quando o oxigênio é removido a cadeia carbônica é preservada. Contudo, sabe-se que 40 – 60 % do carbono presente no bio-óleo consiste de oxigenados leves contendo menos de 5 carbonos e como apenas compostos que possuem no mínimo 6 carbonos podem ser incorporados aos combustíveis tradicionais (devido à elevada pressão de vapor), o hidrotratamento de moléculas de cadeia curta poderia ser questionável. Por este motivo, estudos recentes propõem o reaproveitamento dessas moléculas mais simples por meio das reações de acoplamento C-C, visando a formação de cadeias longas que abranjam a faixa da gasolina e do diesel (RESASCO E CROSSLEY, 2014).

Considerando esta questão, o acoplamento de oxigenados leves com compostos furânicos por meio da reação de condensação aldólica é uma alternativa que vem sendo amplamente investigada (BOHRE *et al.*, 2015 a; RESASCO E CROSSLEY, 2014). Muitos pesquisadores tem estudado a produção de compostos C8 – C13 a partir da reação entre acetona e furfural (ou hidroximetilfurfural). Para isso, catalisadores básicos (tais como os óxidos mistos $MgO-ZrO_2$ e $MgO-Al_2O_3$, $MgAl_2O_4$, hidrotalcitas, rochas dolomíticas e carbonatos) tem sido geralmente empregados em condições reacionais brandas (50 – 150 °C e 1 atm) (BOHRE *et al.*, 2015 b; FABBA *et al.*, 2014 a; YANG *et al.*, 2014).

Uma outra forma de promover o aumento de cadeia é por meio da reação de cetonização, onde dois ácidos carboxílicos são convertidos em uma molécula de cetona, H_2O e CO_2 . Esta reação é geralmente catalisada por óxidos metálicos (tais como MgO ,

BaO, CaO, CeO₂, ZrO₂, TiO₂, MnO₂, Al₂O₃, dentre outros), sendo conduzida a 200 – 450 °C e pressão atmosférica (PHAM *et al.*, 2013).

Apesar das duas abordagens proporcionarem o crescimento da cadeia carbônica, o grupamento carbonila continua presente nas moléculas formadas. Por esta razão, é de fundamental importância o entendimento das rotas reacionais de desoxigenação deste grupo funcional que é tão recorrente nos compostos oriundos do processamento da biomassa. Cabe ressaltar que, apesar dos ácidos carboxílicos e ésteres possuírem o grupamento carbonila, esta Tese abordará apenas o que se refere a desoxigenação de cetonas, uma vez que aquelas moléculas possuem outros grupamentos funcionais, tais como hidroxila e alcóxi. Em relação aos aldeídos, a hidrodessoxigenação desses compostos ocorre de maneira similar à das cetonas.

Analisando os trabalhos reportados na literatura (apresentados na Tabela 2.7), observa-se que a reação de hidrodessoxigenação de cetonas já foi estudada utilizando diferentes tipos de moléculas modelo. Além disso, uma grande variedade de catalisadores de Pt, Pd, Ru, Ir e Ni suportados em zeólitas (XIA *et al.*, 2014; PHOLJAROEN *et al.*, 2014; KONG *et al.*, 2013; ALOTAIBI *et al.*, 2012 a; ALOTAIBI *et al.*, 2012 b), SiO₂, carbono ativado (PHOLJAROEN *et al.*, 2014; YANG *et al.*, 2013; SUTTON *et al.*, 2013), NbOPO₄, Al₂O₃ e Nb₂O₅ (XIA *et al.*, 2014; WEST *et al.*, 2008) foram investigados em condições elevadas de temperatura e pressão.

Em comum, a maioria desses catalisadores apresenta tanto sítios metálicos quanto sítios ácidos (presente principalmente nos suportes). Esta característica bifuncional é de fundamental importância na reação de HDO para que as reações de hidrogenação e desidratação possam ser promovidas. Sob esta condição, o grupo carbonila é reduzido a álcool (hidrogenação), o álcool é desidratado a alceno, o qual é hidrogenado a alceno. Entretanto, é importante enfatizar que o oxigênio deste grupamento pode ser removido também mediante a hidrogenação do grupo carbonila a álcool seguida pela cisão hidrogenólica da ligação C-OH ou por meio da hidrogenólise direta da ligação C=O da molécula reagente.

Porém, uma melhor compreensão das rotas reacionais de HDO do grupo carbonila pode ser alcançada fazendo-se uso de moléculas modelo mais simples e, destas, a propanona (também conhecida como acetona) é o composto que melhor se enquadra neste quesito.

Tabela 2.7. Visão geral de alguns trabalhos publicados sobre hidrodesoxigenação de cetonas.

Catalisador		Reagente	Reator	Solvente	P (bar)	T (°C)	Referência
Fase ativa	Suporte						
Ni	SiO ₂ -Al ₂ O ₃ e Amberlyst 15	DIBK ^a	Batelada	Ciclohexano	13-21	120-150	MOORE <i>et al.</i> , 2016
Cu	HZSM-5 e H-Y	Acetona; 2-Butanona e Ciclohexanona	Contínuo	---	1	200	WITSUTHAMMAKUL E SOOKNOI, 2015
Ru	Carbono ativado e HZSM-5	FMIBK ^b	Contínuo	---	60	160-300	PHOLJAROEN <i>et al.</i> , 2014
Pd	NbOPO ₄ , Nb ₂ O ₅ , HZSM-5 e Al ₂ O ₃	FA ^c	Batelada	Ciclohexano	20	170	XIA <i>et al.</i> , 2014
Pt, Ir, Pd e Pd-Fe	Carbono ativado	FMIBK ^b	Contínuo	---	60	370	YANG <i>et al.</i> , 2013
Ni	HZSM-5	Ciclopentanona; Ciclohexanona; Cicloheptanona; 2-octanona; 5-nonanona; 1,4-Ciclohexadiona; 3,5,5-trimetil-2- ciclohexenona; 2-isopropil-5-metil- ciclohexanona	Batelada	1,4-Dioxano	20	160	KONG <i>et al.</i> , 2013
Pt, Pd e Ru	CS _{2,5} H _{0,5} PW ₁₂ O ₄₀ (Heteropoliácido)	MIBK ^d	Contínuo	---	1	100-200	ALOTAIBI <i>et al.</i> , 2012 a
Pt e Pd	Carbono ativado, SiO ₂ , HZSM-5, H-Beta e H-Y	MIBK ^d	Contínuo	---	1	100-200	ALOTAIBI <i>et al.</i> , 2012 b
Pd	Nb ₂ O ₅	Acetona e 2-Butanona	Contínuo	---	55	254	WEST <i>et al.</i> , 2009
Pd	Carbono ativado, Al ₂ O ₃ , MCM- 41, HZSM-5 e H-Beta	Benzofenona	Batelada	Metanol e Hexano	60	130	BEJBLOVA <i>et al.</i> , 2005
Pd	SAPO-11	Acetona	Contínuo	---	1	200	YANG E WU, 2000
CoMo e NiMo	Al ₂ O ₃	Acetofenona	Batelada	Hexadecano	70	260	LAURENT E DELMON, 1994
Pt	HZSM-5	Ciclohexanona	Contínuo	---	1	200	ALVAREZ <i>et al.</i> , 1994

^a 2,6-dimetil-4-heptanona; ^b 4-(2-furânil)-3-buten-2-ona; ^c 1-(2-furânil)-5-metil-1-hexen-3-ona; ^d 4-metil-2-pentanona

A Figura 2.7 apresenta um esquema reacional simplificado da reação de hidrodesoxigenação da acetona proposto por DAS *et al.* (2001). A rota desejável de desoxigenação da carbonila presente nesta molécula é aquela que ocorre mediante a sua hidrogenação direta a isopropanol com subsequente desidratação a propeno e, finalmente, hidrogenação a propano. Entretanto, é possível notar na Figura 2.7 que uma gama de outros produtos, especialmente C6 e C9, podem também ser formados. Isso se deve ao fato do grupo carbonila apresentar duas características importantes: a primeira concerne a tendência desse grupamento em sofrer adição nucleofílica; e a segunda diz respeito à acidez do hidrogênio localizado no carbono α (SOLOMONS E FRYHLE, 2004).

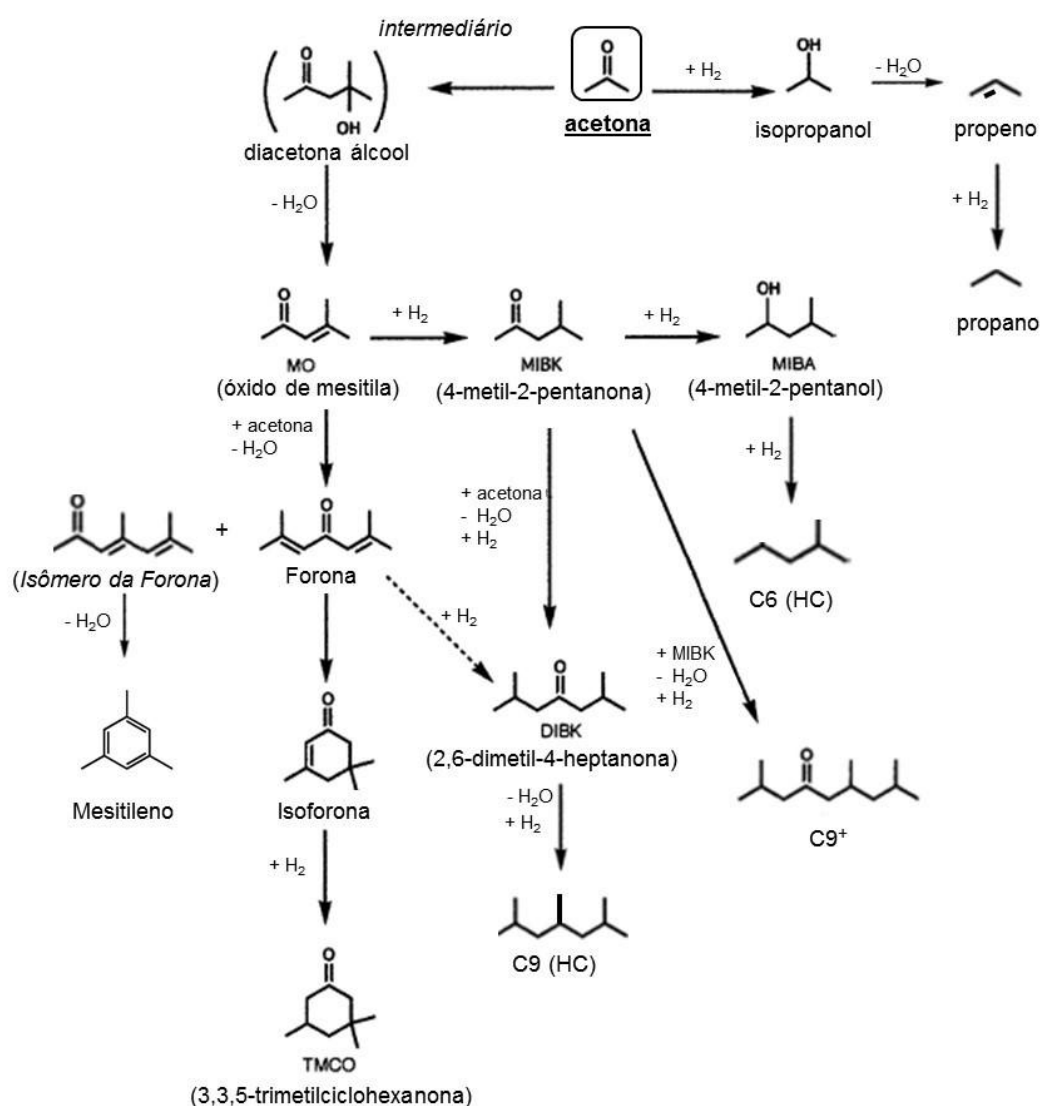


Figura 2.7. Esquema reacional simplificado da reação de hidrodesoxigenação da acetona (adaptado de DAS *et al.*, 2001)

Em função dessas características, as cetonas são suscetíveis a reação de condensação aldólica. Esta reação envolve a formação do ânion enolato mediante a abstração do α - H e este carbânion, por sua vez, reage facilmente com o grupamento carbonila de uma segunda molécula por meio da adição nucleofílica (DI COSIMO *et al.*, 1996). A formação do ânion enolato pode se dar tanto em sítios básicos (mais comumente estudados) quanto em sítios ácidos, como pode ser visto na Figura 2.8. Em ambos os sítios ocorrem a reação de enolização da acetona, porém a remoção do próton (H^+) ligado ao oxigênio leva à geração do enolato que é uma espécie estabilizada por ressonância (SOLOMONS E FRYHLE, 2004).

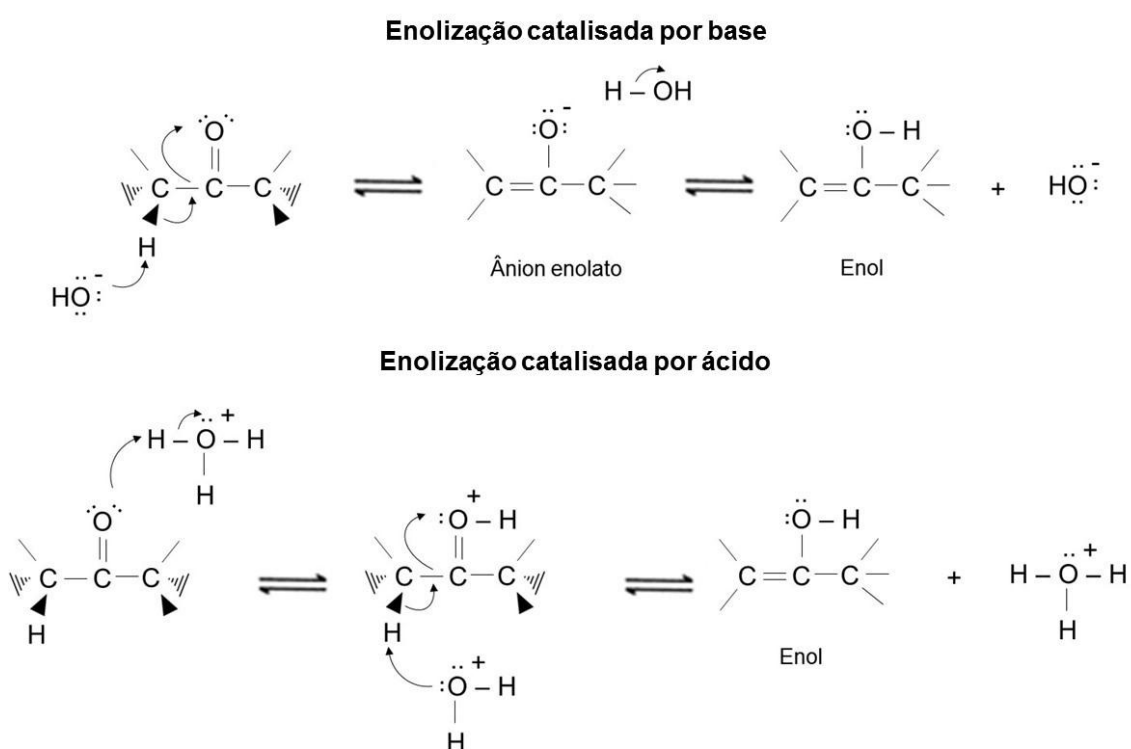


Figura 2.8. Enolização catalisada por base e por ácido (adaptado de SOLOMONS E FRYHLE, 2004)

Assim sendo, a condensação aldólica da acetona consiste em uma rede complexa de reações em que vários compostos são produzidos via auto-condensação ou condensação cruzada entre a acetona e os diferentes produtos já formados. A reação se inicia pela condensação de duas moléculas de acetona para formar o intermediário diacetona álcool, que é então desidratado a óxido de mesitila. Por sua vez, o óxido de mesitila pode ainda condensar-se com uma outra molécula de acetona para gerar uma

diona linear chamada forona, a qual pode rapidamente ciclizar-se para formar a isoforona. Além disso, um isômero linear da forona pode também sofrer auto-condensação aldólica para formar o aromático mesitileno. Esta rota de condensações sucessivas pode se estender ainda mais, sendo possível a obtenção de compostos contendo 12, 15 e 18 átomos de carbono (KELKAR E SCHUTZ, 1998).

Como nos catalisadores de HDO há a presença de sítios metálicos, as cetonas C_6^+ formadas a partir da condensação de duas moléculas de acetona podem ser hidrodesoxigenadas a hidrocarbonetos, o que leva à formação de compostos compatíveis com a faixa da gasolina.

Posto isto, nota-se que a produção de hidrocarbonetos a partir da reação de hidrodesoxigenação da acetona é possível e de grande valia, visto que esse tipo de produto é economicamente interessante devido a sua elevada demanda como combustível. De acordo com o Departamento Americano de Energia (EIA, 2017), a produção mundial de gasolina em 2017 foi de 2400 milhões de barris, sendo o seu preço médio de mercado nos Estados Unidos igual a \$ 2,50/gal. Um outro exemplo, é o propano que apresentou produção anual de 629 milhões de barris e preço médio de \$ 2,20/gal.

Entretanto, os produtos oxigenados derivados da reação de condensação da acetona também possuem grande valor comercial apesar de sua menor demanda. Por exemplo, a produção mundial de MIBK é de aproximadamente 3,09 milhões de barris por ano, sendo este composto empregado como solvente em resinas, tintas e na indústria farmacêutica para a extração de antibióticos, além de ser usado como anti-ozonante em pneus. Um outro exemplo concerne a produção mundial de DIBK que é de aproximadamente 1,85 milhões de barris por ano e que pode ser usado como solvente na extração de minérios de ferro e cobre, dentre outras aplicações. O preço atual de mercado do MIBK e do DIBK, nos Estados Unidos, é de \$4,86/gal e \$9,11/gal, respectivamente. Para contextualizar esses números, o preço da acetona no mercado americano variou consideravelmente nos últimos anos, mas não ultrapassou o valor de \$ 1,50/gal em 2015. Isso demonstra a valorização do beneficiamento da acetona em dois desses possíveis produtos oxigenados (MOORE *et al.*, 2016).

A reação de HDO da acetona já foi investigada por alguns grupos de pesquisa com o intuito de se avaliar a atividade e seletividade dos catalisadores. A título de exemplo, pode-se citar o trabalho de WEST *et al.* (2009) que empregaram um catalisador de Pd suportado em ácido nióbico (Nb_2O_5). O experimento foi conduzido em um reator

contínuo ($WHSV = 1,4 \text{ h}^{-1}$) a 55 bar e 254 °C, sendo a conversão obtida nesta condição igual a 94,4 %. Este catalisador foi pouco seletivo a propano (3,5 %). Entretanto, observou-se uma formação significativa de produtos de condensação. As seletividades às cetonas MIBK e DIBK foram de 27,3 % e 26,1 %, respectivamente. Além disso, foram produzidos os hidrocarbonetos oriundos da hidrogenação dessas cetonas, resultando em seletividades de 11 % a 2-metil-pentano e de 32 % a 2,6-dimetil-heptano.

Analogamente, YANG E WU (2000) também observaram a formação MIBK e DIBK durante a reação de HDO da acetona realizada a 1 bar e 200 °C ($WHSV = 0,7 \text{ h}^{-1}$) usando Pd/SAPO-11 como catalisador. Contudo, não foi detectada a presença de seus respectivos hidrocarbonetos C6 e C9. A seletividade a propeno/propano foi de 48 %, porém verificou-se a geração de isopropanol (16 %) que não foi totalmente convertido a hidrocarbonetos C3.

Por outro lado, WITSUTHAMMAKUL E SOOKNOI (2015) notaram em seus experimentos apenas a produção de compostos decorrentes da hidredesoxigenação direta da acetona (isopropanol, propeno e propano). As amostras 5 % Cu/HZSM-5 e 5 % Cu/HY catalisaram as reações que foram conduzidas a 1 bar e 200 °C. Para um tempo de contato de 19 g h mol^{-1} , os catalisadores 5 % Cu/HZSM-5 e 5 % Cu/HY apresentaram conversão de 51,6 % e 90,5 %, respectivamente. Nesta condição, ambas as amostras foram mais seletivas a propeno (81,1 % para Cu/HZSM-5 e 88,3 % para Cu/HY), mas também foi verificada a formação de isopropanol (15,9 % para Cu/HZSM-5 e 6,3 % para Cu/HY) e propano (2,0 % para Cu/HZSM-5 e 5,4 % para Cu/HY).

Pouca informação foi dada sobre o catalisador Pd/Nb₂O₅ empregado no trabalho de WEST *et al.* (2009). Porém, uma análise conjunta dos resultados de YANG E WU (2000) e WITSUTHAMMAKUL E SOOKNOI (2015) pode ser realizada, posto que diferentes tipos de zeólitas foram empregadas como suporte. Sabe-se que, de maneira geral, as peneiras moleculares do tipo SAPO são menos ácidas do que as zeólitas HY e HZSM-5 (LIU *et al.*, 2017). Como WITSUTHAMMAKUL E SOOKNOI (2015) observaram apenas produtos oriundos da hidredesoxigenação direta da acetona, pode-se supor que o aumento de acidez do suporte não favorece a reação de condensação da acetona.

Apesar de ambos os trabalhos terem sido realizados nas mesmas condições de temperatura e pressão, uma comparação entre as conversões obtidas não pode ser feita, pois os tempos de contato empregados foram diferentes. Porém, analisando os resultados

obtidos por WITSUTHAMMAKUL E SOOKNOI (2015), conclui-se que a acidez elevada aumenta a atividade catalítica, uma vez que o catalisador 5 % Cu/H-Y se mostrou mais ácido que o 5 % Cu/HZSM-5. Dessa maneira, pode-se inferir que as propriedades ácidos-base dos suportes exercem grande influência tanto sobre a conversão quanto sobre a seletividade dos catalisadores.

2.4. Carbetos de metais de transição

2.4.1. Definição e propriedades gerais

Carbetos de metais de transição são compostos formados pela incorporação de átomos de carbono aos interstícios da rede cristalina dos metais. De maneira geral, sua formação ocorre em função da diferença de eletronegatividade entre o carbono e o metal, do tamanho dos átomos e do tipo de ligação (PIERSON, 1996).

Estes compostos apresentam propriedades físicas e químicas singulares, que combinam características de materiais tanto refratários quanto metálicos, como, por exemplo: altos valores de dureza, módulo de elasticidade e ponto de fusão, além de elevada condutividade térmica e elétrica. Ademais, são resistentes quimicamente ao ataque ácido e básico. Em razão desta mistura de propriedades, a aplicação dos carbetos à catálise desperta grande interesse e estudos bem consolidados demonstram que estes materiais apresentam desempenho catalítico semelhante ao de metais nobres (CHEN, 1996; SANTHAMAN, 1996).

Outro destaque importante é com relação à estrutura cristalina dos carbetos que difere da adotada pelo metal de origem. A inserção do átomo de carbono na estrutura do metal promove uma modificação nos parâmetros da rede cristalina, levando à formação de estruturas simples, tais como cúbica de face centrada (cfc), hexagonal compacta (hcp) e hexagonal simples (hex). Para exemplificar, a Figura 2.9 apresenta as estruturas cristalinas do molibdênio metálico e seus respectivos carbetos.

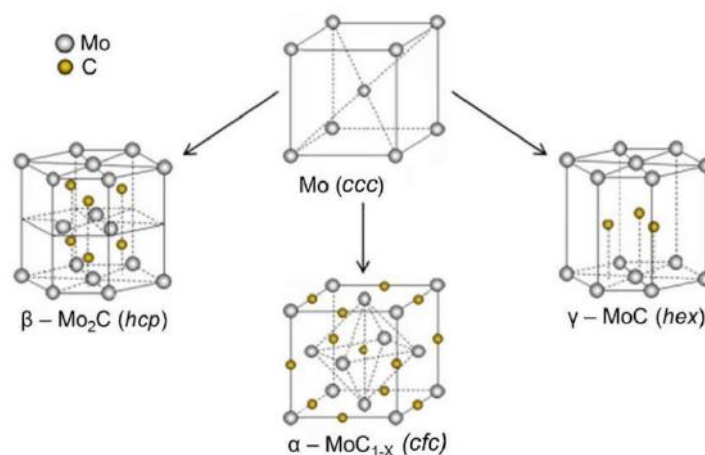


Figura 2.9. Estruturas cristalinas do molibdênio metálico e dos seus respectivos carbetos.

Segundo OYAMA (1992), a estrutura dos carbeto é determinada por fatores geométricos e eletrônicos. O fator geométrico é baseado na regra empírica de Hägg, que diz que compostos intersticiais adotam estruturas simples quando a razão entre os raios dos átomos do não-metal e do metal é inferior a 0,59, sendo este valor facilmente alcançado em carbeto de metais dos grupos 4 – 6.

Já o fator eletrônico é capaz de explicar a diferença entre as estruturas do metal de origem e de seu respectivo carbeto. De acordo com a teoria dos metais de Engel-Brewer (BREWER, 1968), a formação das ligações ocorre devido à superposição dos orbitais sp do não-metal com os orbitais d do metal. A estrutura adotada pelo metal ou liga-metálica depende do número de elétrons sp externos por átomo de metal (e/a). Dessa maneira, quando $e/a = 1 - 1,5$, a estrutura obtida é ccc, mudando para hcp quando $e/a = 1,7 - 2,1$ e para cfc quando $e/a = 2,5 - 3$.

Além disso, uma consequência da presença do átomo de carbono nos espaços intersticiais do metal é o aumento da distância metal – metal, conforme apresentado na Tabela 2.8. Este aumento conduz à contração da densidade de estados da banda d, fazendo com que o estado de densidade no nível de Fermi do carbeto seja maior e se assemelhe à de metais nobres (CHOI *et al.*, 2000).

Tabela 2.8. Distância metal-metal para alguns metais de transição e seus respectivos carbeto (adaptado de OYAMA, 1996).

Elemento	Ti	V	Nb	Mo	W	Re
Metal	295	262	285	272	274	276
Carbeto	432	416	446	300	290	302

O fato do comportamento catalítico dos carbeto se assemelhar ao de metais nobres é o que os tornam atrativos para aplicação em catálise. O primeiro trabalho publicado nesse assunto foi realizado por LEVY E BOUDART (1973) onde os autores demonstraram que o carbeto de tungstênio (WC) era ativo para a isomerização do 2,2-dimetilpropano a 2-metilbutano, sendo essa reação catalisada apenas por Ir e Pt. A partir desse momento, os carbeto passaram a ser estudados como catalisadores em uma grande variedade de reações químicas e mostraram ter excelente atividade para reações de hidrogenação (MAI *et al.*, 2014; PANG *et al.*, 2012; CHOI *et al.*, 2000; DHANDAPANI *et al.*, 1998; OYAMA, 1992), hidrogenólise (NEYLON *et al.*, 1999; RIBEIRO *et al.*,

1991), hidrotratamento (SOUSA *et al.*, 2012; XIAO *et al.*, 2000; RAMANATHAN E OYAMA, 1995), reforma (MA *et al.*, 2014; FRANK *et al.*, 2013; TREACY E ROSS, 2004, SEHESTED *et al.*, 2002), dentre outras.

2.4.2. Métodos de síntese

Desenvolvidas no século XIX por Henri Moisson, as técnicas convencionais de síntese de carbetos são baseadas em métodos metalúrgicos e ainda hoje são empregadas. Tais métodos consistem em reagir metais, hidretos de metais ou óxidos metálicos com uma quantidade apropriada de carbono sob uma atmosfera redutora empregando elevadas temperaturas. Contudo, o carbeto produzido por esses métodos apresenta valores de área específica extremamente baixos restringindo, assim, sua aplicação a catálise.

A fim de obter carbetos que possam ser empregados como catalisadores, metodologias de síntese foram desenvolvidas com o objetivo de produzir materiais com elevada área específica. Alguns dos métodos desenvolvidos são:

- Decomposição de vapores de haletos metálicos;
- Decomposição de compostos metálicos;
- Reações entre vapor de óxido metálico e carbono no estado sólido;
- Métodos em fase líquida;
- Métodos com programação de temperatura.

De todos os métodos citados, o de carburação à temperatura programada (TPC) é o mais amplamente empregado na síntese carbetos aplicados à catálise. Sua metodologia consiste em submeter um óxido metálico a uma programação de temperatura em uma atmosfera redutora/carburante (hidrogênio/hidrocarboneto). De maneira geral, pode-se apontar como parâmetros de síntese: a taxa de aquecimento, a temperatura final e o tempo mantido na mesma, razão e vazão de hidrogênio/hidrocarboneto e a natureza do hidrocarboneto.

O primeiro trabalho reportado na literatura que empregou esta metodologia foi desenvolvido por VOLPE E BOUDART (1985). Nele, os carbetos de molibdênio e tungstênio foram sintetizados em duas etapas a partir de seus respectivos óxidos (MoO_3

e WO_3) que foram primeiramente transformados em nitretos para, em seguida, serem carburados originando, dessa forma, os carbeto.

Contudo, a síntese direta do carbeto via TPC foi proposta dois anos depois, em 1987, pelo grupo de Boudart (LEE *et al.*, 1987) que estudou a obtenção do carbeto de molibdênio (β – Mo_2C) a partir da carburação do óxido de molibdênio (MoO_3) empregando uma corrente de 20 % (v/v) de CH_4/H_2 . Para fins comparativos, a redução do MoO_3 a Mo com H_2 puro foi feita sob as mesmas condições da carburação. Ambos os processos foram acompanhados por análise cromatográfica dos gases de exaustão e difração de raios X (DRX). As Figuras 2.10 (a) e (b) mostram os perfis de carburação e redução do MoO_3 , respectivamente.

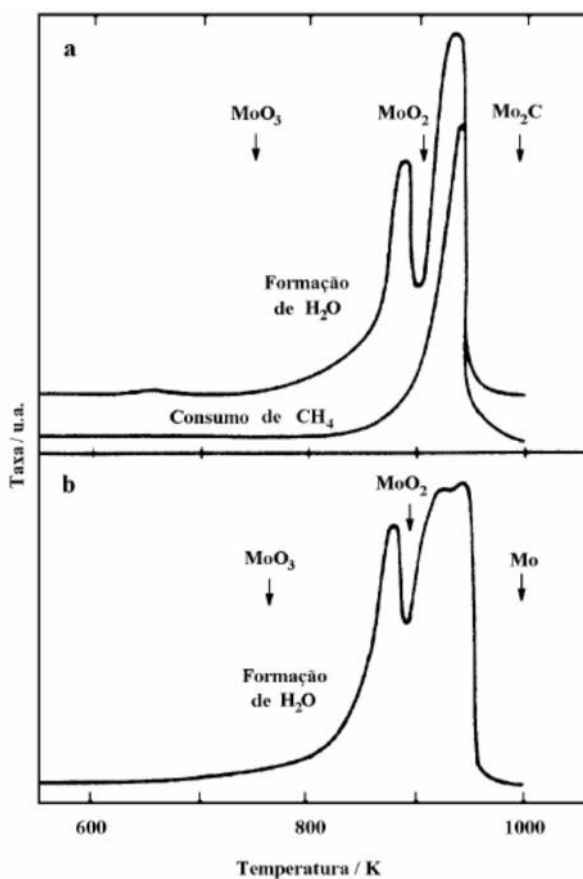


Figura 2.10. Perfis de carburação do MoO_3 à temperatura programada empregando a mistura 20 % (v/v) CH_4/H_2 (a) e de redução do MoO_3 empregando H_2 puro (b). Em ambos os experimentos foram utilizados 0,5 g de MoO_3 , vazão total de gás de $68 \mu\text{mol g}^{-1}$ e taxa de aquecimento de 1°C min^{-1} (adaptado de LEE *et al.*, 1987).

Nesse estudo, os autores observaram que a síntese do β – Mo_2C ocorre em duas etapas. A primeira consiste na redução do MoO_3 a MoO_2 que é representada pelo primeiro pico de formação de água e confirmada pela análise de DRX do material obtido após a interrupção do processo nesse ponto. Já a segunda está relacionada a ocorrência simultânea das reações de redução e carburação do MoO_2 a Mo_2C e é representada pelo consumo de metano e formação concomitante do segundo pico de água. Por meio da análise de DRX, comprovou-se que o produto final obtido foi o β – Mo_2C e sua área específica foi igual a $60 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$, sendo este valor superior ao apresentado pelo molibdênio metálico ($3 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$) após o processo de redução do MoO_3 .

A partir do trabalho pioneiro de Boudart, muitos pesquisadores começaram a direcionar seus estudos para a busca de carbetos com elevada área específica visando sua utilização nas mais diversas reações catalíticas. Para isto, a sua preparação foi amplamente investigada por meio da avaliação dos parâmetros de síntese, sendo a otimização do binômio taxa de aquecimento X vazão da mistura carburante o foco principal, já que são as variáveis que exercem maior influência na síntese sobre a área específica (FRANK *et al.*, 2013; SOUSA, 2009; HANIF *et al.*, 2002; CHOI *et al.*, 2000).

2.4.3. Utilização do Mo_2C no beneficiamento catalítico do bio-óleo

A maioria dos trabalhos da literatura que utilizaram carbetos de metais de transição no beneficiamento de produtos derivados da biomassa usaram moléculas modelo como reagentes (SULLIVAN E BHAN, 2016; MA *et al.*, 2015; MORTENSEN *et al.*, 2015; SANTILLAN-JIMENEZ, *et al.*, 2015; BOULLOSA-EIRAS, *et al.*, 2014; LEE *et al.*, 2014; RUDDY *et al.*, 2014; REN *et al.*, 2013). Existem poucos estudos em que o carbeto de molibdênio foi empregado como catalisador na desoxigenação de cargas reais de bio-óleo. Em um deles, CHOI *et al.* (2016) avaliaram Mo_2C mássico dopado com Ca, Co, Cu ou Ni no hidrocessamento de um bio-óleo em um reator contínuo. Os resultados mostraram que a presença do catalisador promoveu a formação de hidrocarbonetos, alcançando uma redução de 94 % no teor de oxigênio para o catalisador dopado com Ni. Notavelmente, esta amostra pode ser facilmente regenerada após a sua desativação por meio de um tratamento térmico com H_2 a 425°C e 126 bar. Entretanto, o problema existente no HDO do bio-óleo está relacionado à presença de moléculas reativas

que podem sofrer reações paralelas de polimerização e, assim, aumentar a massa molecular levando à diminuição de reatividade do bio-óleo e à desativação catalítica.

Em um outro trabalho, PATEL *et al.* (2013) investigaram a pirólise rápida catalítica do bagaço de cana-de-açúcar em um reator de leito fluidizado empregando 20 % Mo₂C/Al₂O₃ como catalisador. Os autores observaram a redução dos açúcares, enquanto que as quantidades de compostos furânicos e fenólicos aumentaram. Contudo, nenhum produto de desoxigenação foi detectado provavelmente devido a utilização de N₂ como gás de fluidização ao invés de H₂.

Tendo em vista os dois estudos apresentados, uma linha de pesquisa que se mostra cientificamente interessante é a aquela que investiga o beneficiamento de uma carga real de vapor de pirólise rápida empregando H₂ como gás de arraste e Mo₂C como catalisador, já que neste caso os dois inconvenientes abordados são contornados.

2.4.4. Utilização do Mo₂C na hidrodessoxigenação do grupo carbonila da acetona

Conforme mencionado na seção 2.3.2, o grupo funcional carbonila está presente em um grande número de produtos derivados do processamento da biomassa e um melhor entendimento sobre as rotas reacionais de desoxigenação deste grupamento é alcançado quando moléculas mais simples são usadas como reagente. Neste caso, a acetona é o composto mais simples que se enquadra neste contexto, sendo, por isso, utilizada como molécula modelo nesta Tese.

Como foi visto, os catalisadores à base de metal nobre apresentam bom desempenho na reação de hidrodessoxigenação da acetona. Em função disso, o emprego do carbeto mostra-se promissor, já que este material apresenta comportamento catalítico semelhante ao desses metais preciosos. Na literatura existem poucos estudos que reportam a reação de HDO da acetona empregando carbeto de molibdênio como catalisador (SULLIVAN E BHAN, 2016; ZHANG *et al.*, 2010; REN *et al.*, 2013; BEJ E THOMPSON, 2004), porém apenas a sua forma mássica foi incisivamente investigada.

A princípio, BEJ E THOMPSON (2004) avaliaram a reação de condensação da acetona utilizando Mo₂C, Mo₂N, zeólita USY e MgO como catalisadores, porém o estudo revelou resultados interessantes no que se refere à hidrodessoxigenação desta molécula

reagente quando Mo₂C foi empregado, uma vez que a carga reacional consistiu de uma corrente de H₂ saturada com acetona.

Os autores relacionaram as propriedades ácido-base dos catalisadores com os diferentes tipos de produtos obtidos. Assim, as análises de dessorção à temperatura programada (TPD) de CO₂ e NH₃ (Tabelas 2.9 e 2.10) foram caracterizações fundamentais nesta pesquisa. Os resultados obtidos apontaram que o Mo₂C (passivado e reativado *in situ* com H₂ a 400 °C) e o Mo₂N (passivado e reativado *in situ* com H₂ a 480 °C) possuem tanto sítios básicos moderados quanto sítios ácidos fracos. Contudo, o Mo₂N apresentou também uma quantidade significativa de sítios ácidos mais fortes. Já a zeólita e o MgO possuem predominantemente sítios ácidos fortes e sítios básicos fortes, respectivamente.

Tabela 2.9. Quantidade de CO₂ dessorvida em diferentes faixas de temperatura (adaptado de BEJ E THOMPSON, 2004).

Catalisador	Desorvido abaixo de 150 °C		Desorvido entre 150 °C e 400 °C		Desorvido acima de 400 °C	
	mL g ⁻¹	Moléculas cm ⁻²	mL g ⁻¹	Moléculas cm ⁻²	mL g ⁻¹	Moléculas cm ⁻²
Mo ₂ N	0,97	1,9 x 10 ¹³	2,7	5,4 x 10 ¹³	---	---
Mo ₂ C	---	---	0,81	4,4 x 10 ¹³	---	---
MgO	---	---	17	2,1 x 10 ¹⁴	12	1,3 x 10 ¹⁴

Tabela 2.10. Quantidade de NH₃ dessorvida em diferentes faixas de temperatura (adaptado de BEJ E THOMPSON, 2004).

Catalisador	Desorvido abaixo de 250 °C		Desorvido entre 250 °C e 550 °C		Desorvido acima de 550 °C	
	mL g ⁻¹	Moléculas cm ⁻²	mL g ⁻¹	Moléculas cm ⁻²	mL g ⁻¹	Moléculas cm ⁻²
Mo ₂ N	2,8	5,6 x 10 ¹³	3,1	6,2 x 10 ¹³	---	---
USY	46	2,0 x 10 ¹⁴	7,4	3,2 x 10 ¹³	15	6,7 x 10 ¹⁴
Mo ₂ C	4,2	2,1 x 10 ¹⁴	---	---	---	---

Os testes catalíticos realizados a 210 °C e 1 bar mostraram que o Mo₂C apresentou a maior taxa de reação e que o seu uso levou apenas à produção de isopropanol e propeno, enquanto que os demais catalisadores promoveram a condensação da acetona, conduzindo à formação de óxido de mesitila, MIBK, forona, isoforona e mesitileno. Dessa maneira, os autores concluíram que os sítios ácidos fracos favorecem a reação de

desidratação ao passo que os sítios ácidos fortes e os sítios básicos favorecem a reação de condensação. De toda forma, os sítios básicos no Mo_2C são capazes de condensar a acetona, mas a hidrogenação a isopropanol com subsequente desidratação a propeno domina devido à presença dos sítios metálicos e dos sítios ácidos fracos.

Além disso, observou-se um decréscimo significativo na conversão de acetona durante as duas primeiras horas de reação, sendo a sua estabilização alcançada em um determinado valor após este período, como observado na Figura 2.11. Duas hipóteses foram levantadas para explicar a causa desta desativação parcial. A primeira foi atribuída a incorporação de oxigênio (encontrado na acetona, no isopropanol e na água) na superfície do catalisador, enquanto que a segunda está relacionada com a deposição de coque superficial. Dentre as duas possíveis causas de desativação levantadas, a segunda é a mais provável devido à ocorrência de reações paralelas de condensação.

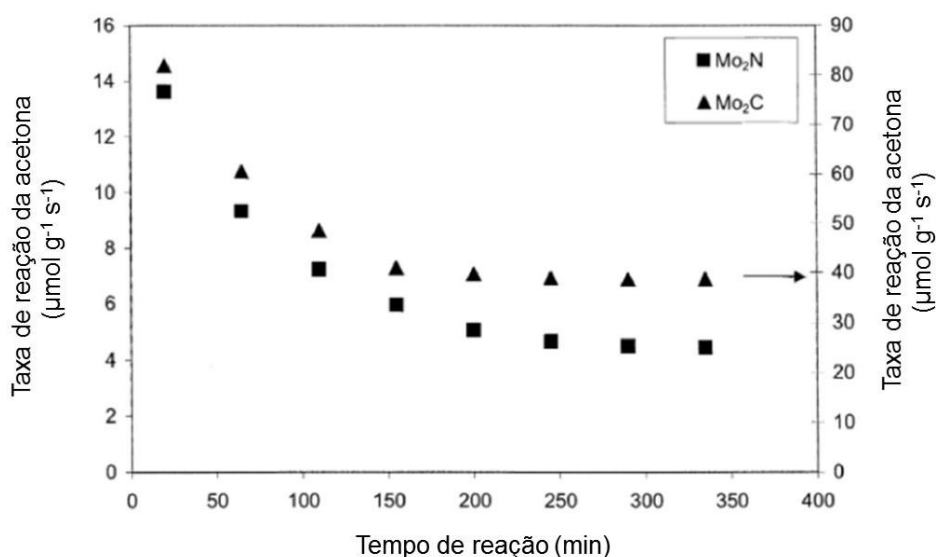


Figura 2.11. Taxa de reação da acetona em função do tempo de reação para os catalisadores Mo_2C e Mo_2N (adaptado de BEJ E THOMPSON, 2004).

Em um outro trabalho, SULLIVAN E BHAN (2016) reportaram o estudo da reação de hidrodessoxigenação da acetona conduzida a 100 °C e a pressão atmosférica empregando Mo_2C mássico (passivado e reativado *in situ* com H_2 a 500 °C) como catalisador. Os autores observaram que a rota de desoxigenação se deu de forma sequencial onde primeiramente a acetona foi hidrogenada a isopropanol nos sítios metálicos até as concentrações de equilíbrio, em seguida este álcool foi desidratado a

propeno nos sítios ácidos de Brønsted que foi, posteriormente, hidrogenado a propano (Figura 2.12). Além disso, verificou-se que longos tempos de reativação do catalisador passivado levaram ao decréscimo da densidade de sítios ácidos de Brønsted, influenciando, assim, o número e a natureza dos sítios ácidos e diminuindo na taxa de desidratação. Contudo, apesar do bom desempenho observado, faltaram informações sobre a estabilidade deste catalisador.

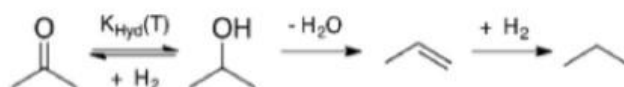


Figura 2.12. Esquema proposto por SULLIVAN E BHAN (2016) para a reação de hidrodesoxigenação da acetona (adaptado de SULLIVAN E BHAN, 2016).

REN *et al.* (2013) também investigaram a reação de HDO da acetona a pressão atmosférica catalisada por Mo₂C mássico (passivado e reativado *in situ* com H₂ a 450 °C), sendo a temperatura de reação empregada de 300 °C. Na condição de estudo, o propeno foi o produto que apresentou maior seletividade. Além de isopropanol e propano, detectou-se também a formação de compostos C₆⁺ derivados da reação de condensação da acetona. Interessantemente, esta ocorrência não foi reportada por SULLIVAN E BHAN (2016). Provavelmente, essa diferença nos resultados se justifique devido às distintas temperaturas de reação empregadas.

Considerando os trabalhos apresentados, é possível observar que os carbetos foram predominantemente empregados em sua forma mássica na reação de hidrodesoxigenação da acetona e que suas características ácido-base influenciam diretamente as rotas reacionais de desoxigenação. Os resultados obtidos pelos diferentes grupos de pesquisa mostraram que o Mo₂C é capaz de remover o átomo de oxigênio da molécula de acetona via reação de desidratação devido à presença de acidez em seus sítios. Entretanto, falta na literatura estudos que investiguem a reação de HDO da acetona fazendo-se uso de carbetos de molibdênio suportados.

Assim, um estudo interessante é realizar uma investigação empregando suportes com diferentes propriedades ácido-base, tais como: Al_2O_3 , ZrO_2 e MgO . Dentre os três materiais, a alumina é o suporte mais ácido e é composta predominante por sítios ácidos de Lewis (FENG *et al.*, 2014; ZAKI *et al.*, 2001). Já a zircônia é um composto anfótero, formado tanto por sítios ácidos (Brønsted e Lewis) quanto por sítios de natureza básica (HATTORI E ONO, 2015; ZAKI *et al.*, 2001). Por fim, o óxido de magnésio apresenta somente sítios básicos (MARTIN E DUPREZ, 1997). Dessa maneira, essa investigação pode demonstrar se as propriedades ácido-base dos suportes podem ser ajustadas de modo a se obter uma melhor performance na desoxigenação.

3. Materiais e Métodos

3.1. Materiais

3.1.1. Reagentes

- Acetona (Sigma – Aldrich, 99,9 % de pureza);
- Heptamolibdato de amônio tetrahidratado (Sigma – Aldrich, 99 % de pureza);
- γ -Al₂O₃ (Alfa Aesar);
- ZrO₂ (Gimex technische keramiek b.v.);
- MgO (Merck);
- MoO₃ (Sigma – Aldrich, 99,5 % de pureza);
- Resíduos de biomassa lignocelulósica (pinheiro canadense - *ThoroughBed*, Long Beach Shavings Co.).

3.1.2. Gases

- Hélio (Air Products, 99,9997 % de pureza);
- Hidrogênio (Air Products, 99,9992 % de pureza);
- Metano (Air Products, 99,99 % de pureza);
- Nitrogênio (Air Products, 99,9992 % de pureza);
- Mistura 0,5 % (v/v) O₂/N₂ (Linde Gases);
- Mistura 30 % (v/v) N₂/He (Linde Gases);
- Mistura 20 % (v/v) CO/He (Linde Gases);
- Mistura 4 % (v/v) NH₃/He (Linde Gases).

3.2. Métodos experimentais

3.2.1. Síntese dos precursores do carbeto

A metodologia de impregnação ao ponto úmido foi utilizada para incorporar o sal precursor do carbeto de molibdênio nos seguintes suportes: γ - Al_2O_3 , ZrO_2 e MgO . Todas as amostras foram sintetizadas visando a obtenção de um catalisador com teor nominal de 20 % (m/m) de β - Mo_2C , visto que trabalhos do grupo já demonstraram que catalisadores com este teor são eficientes na reação de hidrogenação (MAI *et al.*, 2014; SOUSA *et al.*, 2012). Sucintamente, a técnica consistiu em preparar soluções aquosas de heptamolibdato de amônio ($(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$) que, em seguida, foram gotejadas de maneira uniforme sobre os suportes até o preenchimento total do volume de poros. Como o volume de solução era maior do que o volume de poros, múltiplas impregnações com secagens intermediárias em estufa por 1 h a 110 °C foram realizadas, até que toda a solução fosse adicionada. Por fim, as amostras foram calcinadas em ar a 500 °C por 5 h (taxa de aquecimento de 5 °C min⁻¹) dando origem aos precursores $\text{MoO}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$, $\text{MoO}_3/\text{ZrO}_2$ e MoO_3/MgO , todos com teor mássico nominal de 26 % de MoO_3 (teor de óxido correspondente aos 20 % m/m de Mo_2C das amostras).

3.2.2. Síntese dos carbetos

Tanto os carbetos suportados quanto o mássico foram sintetizados por meio da técnica de carburação à temperatura programada (TPC) empregando as condições apresentadas na Figura 3.1.

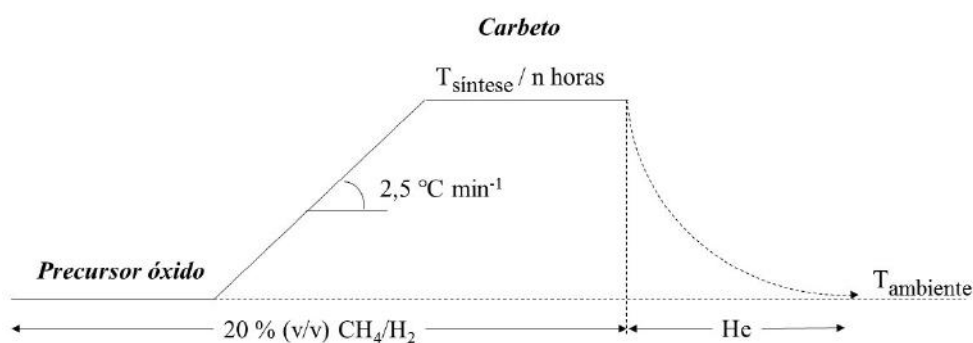


Figura 3.1. Representação das condições e programação de temperatura empregadas no TPC. (n = número de horas que a amostra foi mantida na temperatura de síntese)

Os experimentos de determinação da temperatura de síntese ($T_{\text{síntese}}$) da fase carbídica dos catalisadores foram realizados em unidade multipropósito de bancada, representada na Figura 3.2. A metodologia consistiu em contatar os diversos precursores óxidos com uma corrente gasosa de 20 % (v/v) CH_4/H_2 , enquanto que a temperatura era elevada desde a ambiente até 1000 °C empregando-se uma taxa de aquecimento de 2,5 °C min^{-1} . A velocidade espacial mássica (WHSV) foi padronizada em 12,9 h^{-1} (100 mg de precursor : 100 mL min^{-1} de mistura carburante, $\rho_{20\% \text{ (v/v) } \text{CH}_4/\text{H}_2} = 0,215 \text{ g L}^{-1}$). A corrente efluente do reator foi monitorada continuamente por espectroscopia de massas, sendo adquiridos os sinais dos íons referentes à formação de H_2O ($m/z = 18, 17$ e 16) e CO ($m/z = 28$ e 12) que são as moléculas geradas durante os processos de redução e carburação do precursor, respectivamente.

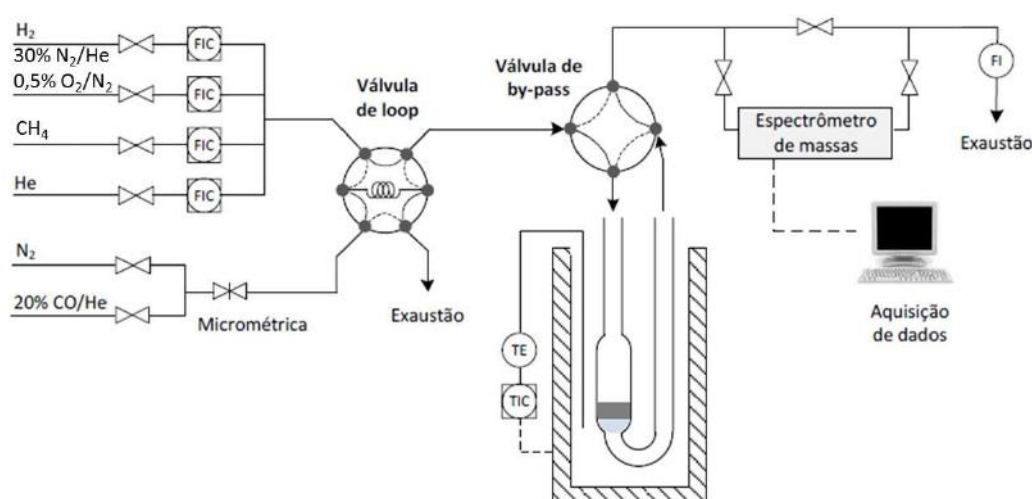


Figura 3.2. Esquema da unidade multipropósito de bancada (adaptado de ALBUQUERQUE, 2016).

Como os carbeto de metais de transição são pirofóricos, antes da sua exposição à atmosfera, fez-se necessária uma etapa de passivação a fim de se manipular e armazenar o material para análises de caracterização *ex situ* posteriores. Assim, após a síntese e resfriamento da amostra em He até a temperatura ambiente, os materiais carburados foram submetidos a uma corrente de 0,5 % (v/v) O_2/N_2 (30 mL min^{-1}) por 12 h, visando a formação de uma fina camada de óxido sobre a partícula de carbeto.

3.2.3.Caracterização

3.2.3.1. *Fluorescência de raios X (FRX)*

O teor real de molibdênio nos precursores óxidos foi determinado por meio da técnica de fluorescência de raios X, empregando-se um espectrômetro Philips, modelo PW1480.

3.2.3.2. *Espectrometria de emissão ótica por plasma indutivamente acoplado (ICP)*

Devido à natureza pirofórica dos carbeto, a determinação do teor de molibdênio presente nos catalisadores não pode ser realizada por FRX. Por esta razão, empregou-se a técnica de espectrometria de emissão ótica por plasma indutivamente acoplado (ICP) para se obter essa quantificação.

As amostras de carbeto foram protegidas com água imediatamente após a síntese por TPC, não permitindo, assim, o contato entre o Mo₂C formado e a atmosfera. Em seguida, as análises foram conduzidas em duplicata empregando-se um espectrômetro ótico ICP-OES radial, da marca Spectro, modelo Arcos. A digestão das amostras foi realizada por fusão alcalina com tetraborato de lítio e carbonato de sódio, seguida de dissolução com ácido nítrico e ácido fluorídrico.

3.2.3.3. *Difração de raios X (DRX)*

As fases cristalinas das amostras sintetizadas foram identificadas por meio da técnica de difração de raios X, utilizando um difratômetro modelo Rigaku-Miniflex operado a 30 kV e 15 mA e com radiação incidente proveniente de um tubo de cobre (λ , CuK α = 1,5418 Å). Os difratogramas foram adquiridos no intervalo entre 10° e 90° do ângulo de incidência (2 θ), no modo FT, com passo de 0,05° e tempo de aquisição de 2 s. A identificação das fases foi feita com o auxílio do *software* JADE e das fichas

cristalográficas do banco de dados JCPDS (*Joint Committee on Powder Diffraction Standards*).

3.2.3.4. Fisissorção de N₂

Tendo em vista a natureza pirofórica dos carbeto, as medidas de área específica (Sg) dos suportes, precursores e catalisadores foram realizadas *in situ* por adsorção de N₂ a -196 °C na unidade multipropósito de bancada esquematizada na Figura 3.2, empregando-se o modelo B.E.T. de um ponto em regime dinâmico (BRUNAUER *et al.*, 1938).

Posterior à síntese dos carbetos por TPC e o resfriamento da amostra em He até temperatura ambiente, o gás de admissão foi trocado para uma mistura 30 % (v/v) N₂/He (50 mL min⁻¹), sendo os sinais dos íons correspondentes ao nitrogênio ($m/z = 28$ e 14) e hélio ($m/z = 4$) medidos continuamente no espectrômetro de massas até que fosse observada a sua estabilização. Feito isso, o procedimento de fisissorção de N₂ foi iniciado reduzindo-se a temperatura do reator até -196 °C por meio de sua imersão em N₂ líquido armazenado em um frasco Dewar. Como resultado, verificou-se a formação de um pico negativo no sinal do íon $m/z = 28$, relativo ao fenômeno de adsorção do N₂ na superfície da amostra. Após o retorno do sinal à linha de base, o frasco foi retirado e um pico positivo correspondente à dessorção do N₂, foi observado. Tal processo foi repetido 3 vezes.

Para se determinar a quantidade de N₂ fisissorvida na amostra, um valor de referência nas condições ambientes de temperatura ($T = 25$ °C) e pressão ($P = 1$ atm) foi requerido. Assim, anteriormente ao procedimento de adsorção/dessorção, efetuaram-se três pulsos de calibração de N₂ puro de volume conhecido ($V_{loop} = 2,39$ mL). Um perfil típico do sinal do íon $m/z = 28$ durante todo o experimento é mostrado na Figura 3.3.

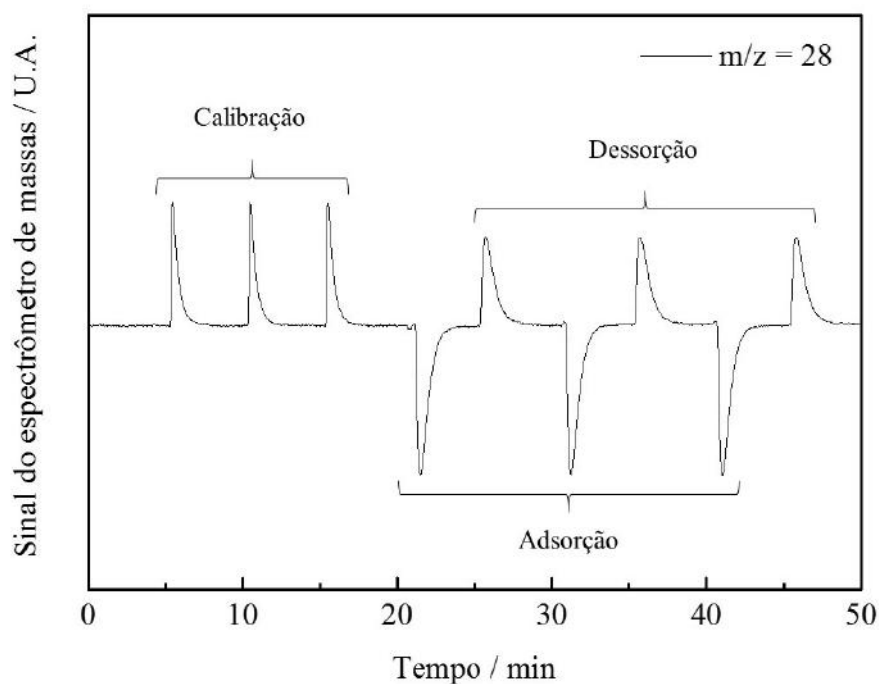


Figura 3.3. Perfil típico do sinal do íon $m/z = 28$ durante o procedimento de fisissorção de N_2 .

O cálculo da quantidade de matéria do valor de referência de N_2 é dado pela Equação 3.1.

$$n_{ref} = \frac{P \cdot V_{loop}}{R \cdot T} = 98,0 \mu mol \quad \text{Equação 3.1}$$

Como a área média dos picos de dessorção (A_{des}) é proporcional à quantidade de N_2 fisissorvido, calcula-se a quantidade de N_2 dessorvido (n_{des}), relacionando A_{des} com a área média dos picos de calibração (A_{ref}), conforme mostrado na Equação 3.2.

$$n_{des} = \frac{A_{des}}{A_{ref}} n_{ref} \quad \text{Equação 3.2}$$

Por fim, a área específica (S_g) das amostras é calculada por meio da Equação 3.3.

$$S_g = \frac{n_{des} \cdot N_A \cdot A_{N_2}}{m_{cat}} \quad \text{Equação 3.3}$$

onde: S_g é área específica ($\text{m}^2 \text{ g}^{-1}$), n_{des} é a quantidade de N_2 (em mol) dessorvido da superfície, N_A é o número de Avogadro ($6,02 \times 10^{23} \text{ mol}^{-1}$), A_{N_2} é a área de cobertura de uma molécula de N_2 ($16 \times 10^{-20} \text{ m}^2$) e m_{cat} (g) é a massa de catalisador empregada.

3.2.3.5. Quimissorção de CO

Com a finalidade de se quantificar os sítios ativos dos catalisadores, medidas de quimissorção de CO *in situ* foram realizadas empregando-se o método de pulsos à temperatura ambiente na unidade multipropósito de bancada (Figura 3.2). Dessa forma, posteriormente à síntese dos carbetos por TPC, o catalisador foi resfriado sob corrente de He (50 mL min^{-1}) até a temperatura ambiente.

Após a estabilização dos sinais no espectrômetro de massas, especialmente dos sinais dos íons referente ao CO ($m/z = 28$ e 12), pulsos de volume conhecido ($V_{loop} = 2,39 \text{ mL}$) de uma mistura de 20 % (v/v) CO/He foram injetados em intervalos de 15 minutos até que a intensidade do sinal do íon $m/z = 28$ (CO) permanecesse constante (três picos consecutivos), indicando que não havia mais quimissorção de CO devido à saturação da amostra. Dessa maneira, a área média dos três últimos picos idênticos corresponde à quantidade de CO presente no volume do *loop*. Um perfil típico do sinal do íon $m/z = 28$ durante o procedimento de quimissorção de CO é apresentado na Figura 3.4.

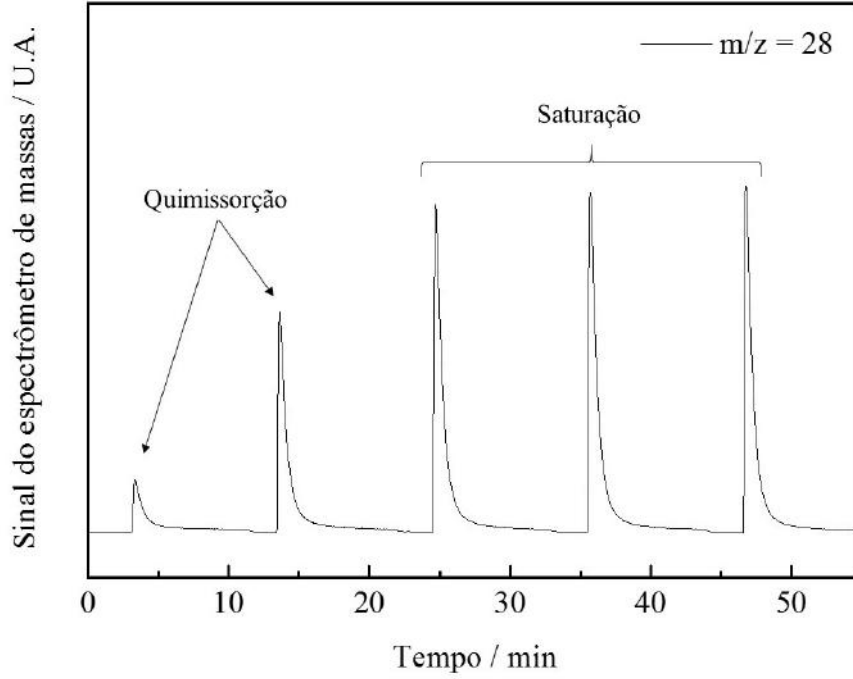


Figura 3.4. Perfil típico do sinal do íon $m/z = 28$ durante o procedimento de quimissorção de CO.

A quantidade de matéria de CO contida no *loop* (n_{CO}^{loop}) foi obtida por meio da equação geral dos gases perfeitos (Equação 3.4), onde assumiu-se as condições ambientes de temperatura ($T = 25\text{ °C}$) e pressão ($P = 1\text{ atm}$) e a idealidade da mistura 20 % (v/v) CO/He ($y_{CO} = 0,20$).

$$n_{CO}^{loop} = \frac{y_{CO} \cdot P \cdot V_{loop}}{R \cdot T} = 19,7\text{ }\mu\text{mol} \quad \text{Equação 3.4}$$

A quantidade de CO quimissorvido foi calculada relacionando-se as áreas dos picos de cada um dos pulsos em que houve quimissorção de CO ($A_{i\text{ CO}}$) à área média dos picos referentes à saturação da amostra (A_{sat}), conforme a Equação 3.5.

$$n_{co} = \frac{n_{CO}^{loop} \sum_{i=1}^n \left(1 - \frac{A_{i\text{ CO}}}{A_{sat}}\right)}{m_{cat}} \quad \text{Equação 3.5}$$

onde: n_{CO} é a quantidade de CO (em mol g⁻¹) quimissorvido, n_{CO}^{loop} é a quantidade de CO (em mol) contida no *loop*, A_{iCO} é a área do pico de um pulso em que houve quimissorção, n é o número de pulsos em que houve quimissorção, A_{sat} é a área média dos picos referentes à saturação da amostra e m_{cat} é massa de catalisador empregada.

3.2.3.6. Dessorção de CO à temperatura programada (TPD de CO)

A técnica de dessorção de CO à temperatura programada foi realizada com o objetivo de investigar a distribuição da força de adsorção entre a molécula de CO e a fase ativa do catalisador, permitindo identificar a natureza dos sítios ativos.

Assim, imediatamente após a etapa de quimissorção de CO, o catalisador foi submetido a um aquecimento sob atmosfera inerte de He (50 mL min⁻¹) empregando-se uma taxa de 15 °C min⁻¹. Os sinais dos íons correspondentes ao CO ($m/z = 28$ e 12) foram monitorados continuamente por espectrometria de massas na unidade multipropósito da Figura 3.2.

3.2.3.7. Adsorção frontal de NH₃

A quantificação do valor de quimissorção total de NH₃ correspondente aos sítios ácidos dos suportes e dos catalisadores foi realizada por meio da técnica de adsorção frontal de NH₃. Resumidamente, a unidade (apresentada na Figura 3.5) consiste de um reator em U de quartzo no qual foi depositada uma massa da amostra a ser analisada, de um painel seletor de gases, de uma válvula de *by-pass*, de um forno acoplado a um programador/controlador de temperatura e de um espectrômetro de massas no qual os gases efluentes do reator foram analisados continuamente em linha.

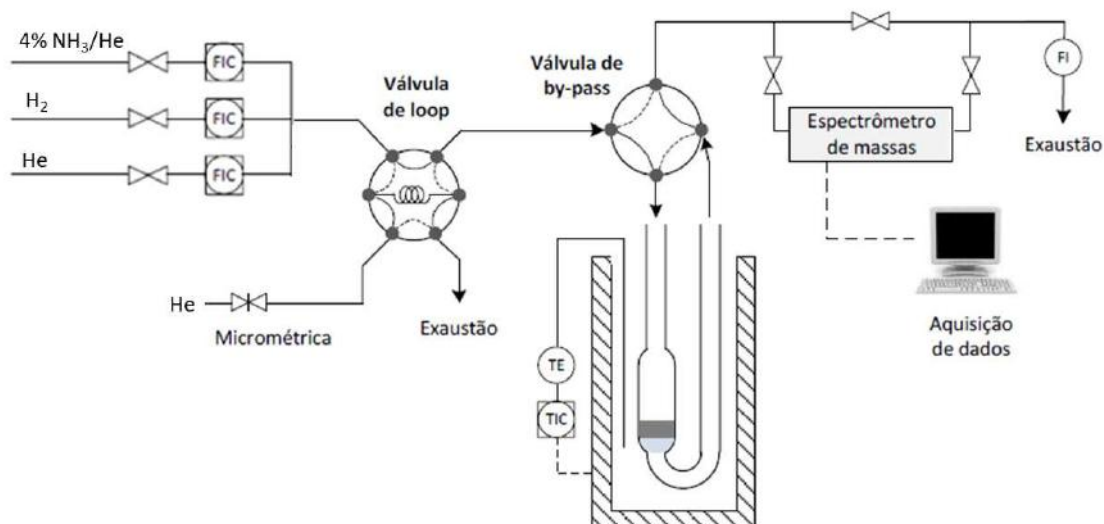


Figura 3.5. Unidade de adsorção de amônia (adaptado de ALBUQUERQUE, 2016).

Em um experimento típico, o catalisador passivado foi inicialmente reativado sob corrente de H_2 puro (60 mL min^{-1}), sendo a temperatura elevada desde a ambiente até 500°C (taxa de aquecimento de 5°C min^{-1}) e mantida constante a 500°C por 60 minutos, findos os quais a temperatura foi reduzida para 40°C .

Terminada a etapa de reativação, foi feita uma purga do sistema com He puro (60 mL min^{-1}) e, em seguida, o reator foi isolado e o gás de admissão foi trocado para uma mistura 4 % (v/v) NH_3/He a qual foi enviada ao espectrômetro de massas, sendo monitorados os sinais dos íons correspondentes à NH_3 ($m/z = 17, 16$ e 15). Após a estabilização dos sinais, um pulso de He de volume conhecido ($V_{\text{loop}} = 8,96 \text{ mL}$) foi realizado visando a quantificação da matéria presente no *loop*. Em seguida, o reator foi aberto e a mistura gasosa direcionada à amostra onde ocorreu a quimissorção e a fisissorção da amônia no catalisador, o que é representado por um pico negativo A1 na Figura 3.6. Após o retorno dos sinais as suas respectivas linhas de base, o reator foi novamente isolado e o gás de alimentação trocado para He puro. Com a purga das linhas, a corrente de He foi direcionada ao reator de modo a remover toda a amônia fisissorvida na amostra e presente no volume morto do reator. Ocorrida a estabilização dos sinais, o reator foi isolado e o gás foi mais uma vez trocado de He puro para a mistura 4 % (v/v) NH_3/He . Após estabilização dos sinais, o reator foi aberto e observou-se a formação de um pico negativo A2 no sinal do íon $m/z = 17$ referente à amônia associada ao volume

morto e fisissorvida no catalisador (Figura 3.6). Dessa maneira, a subtração das áreas A1 – A2 corresponde ao total de amônia quimissorvida na amostra.

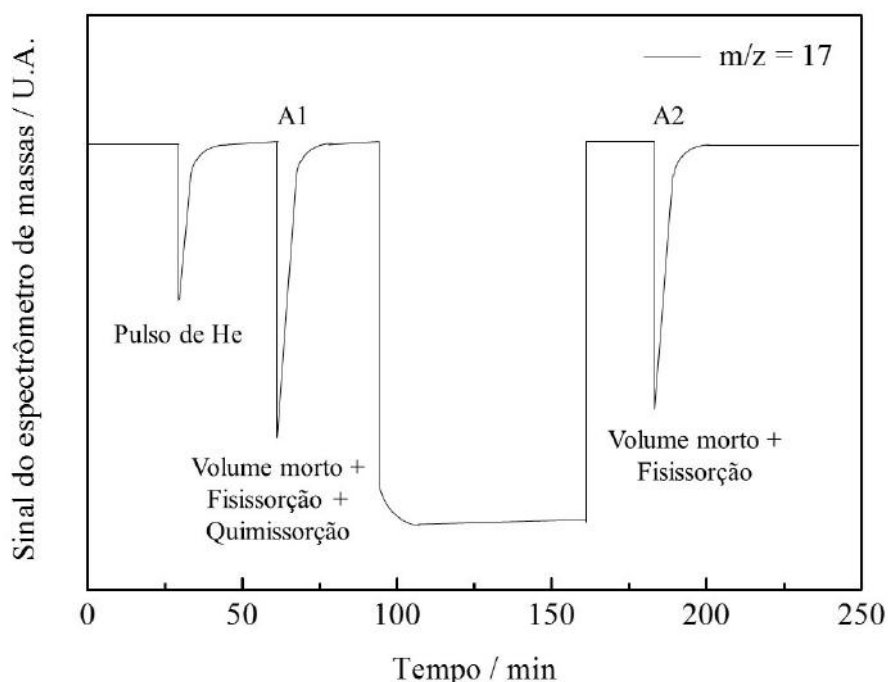


Figura 3.6. Perfil típico do sinal do íon $m/z = 17$ durante o procedimento de adsorção de NH_3 .

A quantidade de matéria de He contida no *loop* ($n_{\text{He}}^{\text{loop}}$) mantido a 100 °C e 1 atm de pressão foi obtida por meio da equação geral dos gases perfeitos (Equação 3.6), onde assumiu-se a idealidade do gás.

$$n_{\text{He}}^{\text{loop}} = \frac{P \cdot V_{\text{loop}}}{R \cdot T} = 293 \text{ } \mu\text{mol} \quad \text{Equação 3.6}$$

A quantidade de NH_3 quimissorvida foi calculada relacionando-se a área do pico do pulso de He (A_{pulso}) com a área correspondente à amônia quimissorvida (A_{NH_3}), conforme a Equação 3.7.

$$n_{\text{NH}_3} = \frac{n_{\text{He}}^{\text{loop}} \cdot A_{\text{NH}_3} \cdot y_{\text{NH}_3}}{A_{\text{pulso}} \cdot m_{\text{cat}}} \quad \text{Equação 3.7}$$

onde: n_{NH_3} é a quantidade de matéria de NH_3 (em mol g^{-1}) quimissorvida, $n_{\text{He}}^{\text{loop}}$ é a quantidade de matéria de He (em mol) contida no *loop*, A_{NH_3} é a área relativa à amônia quimissorvida dada pela subtração das áreas $A_1 - A_2$, A_{pulso} é a área do pulso de He, y_{NH_3} é a fração volumétrica de NH_3 na mistura 4 % (v/v) NH_3/He e m_{cat} é massa de catalisador empregada.

3.2.3.8. Microscopia eletrônica de transmissão (MET)

A determinação do tamanho das partículas de carvão e a análise morfológica dos catalisadores foram realizadas fazendo-se uso da técnica de microscopia eletrônica de transmissão (MET). As amostras previamente sintetizadas e passivadas foram depositadas na forma de pó sobre uma malha de cobre de 300 mesh Tyler recoberta por um filme de carbono. As análises foram realizadas em dois locais diferentes:

- I) Universidade de Twente (Holanda) empregando um equipamento Philips CM300ST operado a 300 kV;
- II) Universidade de Cardiff (Inglaterra) empregando um equipamento JOEL-JEM 2100 operado a 200 kV.

3.2.3.9. Espectroscopia Raman

A Espectroscopia Raman foi empregada para identificar a possível presença de coque (carbono) nas amostras de catalisador após as reações de hidrogenação da acetona. As análises foram realizadas utilizando um equipamento LabRAM HR – UV 800/Jobin-Yvon equipado com microscópio OLYMPUS BX-41 e detector TCD. A fonte utilizada foi um laser de He-Ne ($\lambda=632 \text{ nm}$) com resolução de $1 \mu\text{m}^3$.

3.2.4. Avaliação catalítica

3.2.4.1. Unidade de pirólise rápida

As reações de pirólise rápida foram conduzidas em um equipamento Pyroprobe® 5200 (CDS Analytical), conectado em linha a um GC/MS (Agilent, modelo 6890N-5975) para a análise dos produtos, sendo este tipo de sistema comumente chamado de Py-GC/MS. A Figura 3.7 apresenta um esquema da unidade de pirólise rápida.

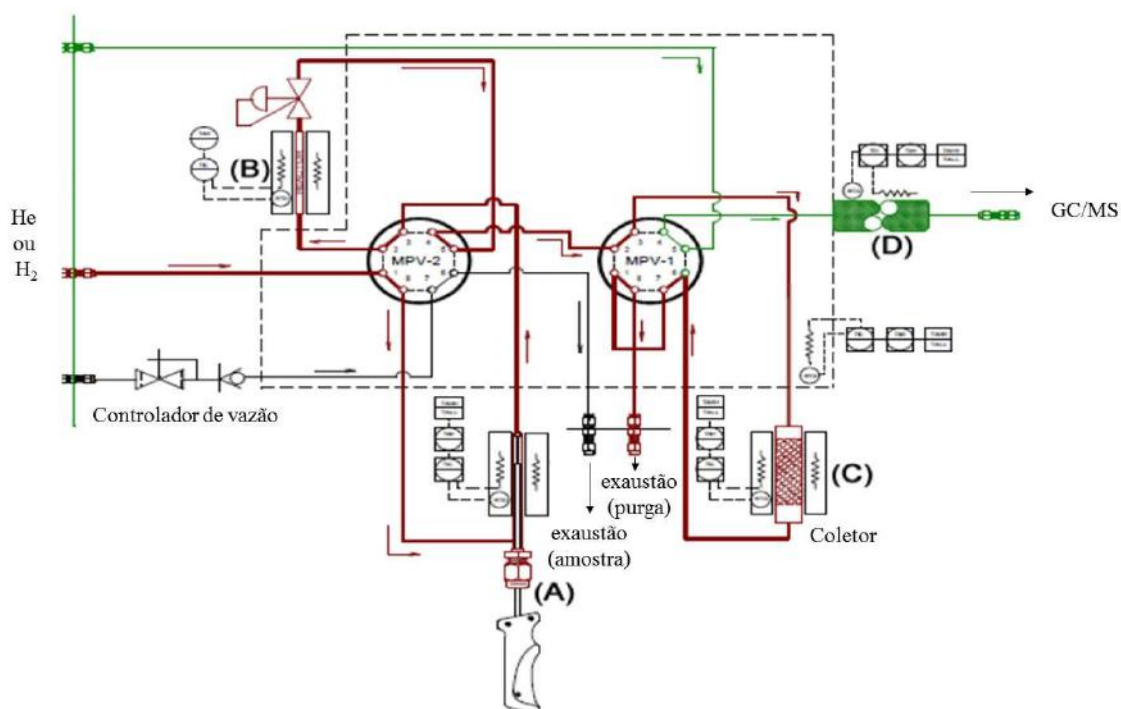


Figura 3.7. Esquema da unidade de pirólise rápida. (A) Leito de pirólise da biomassa; (B) Leito catalítico; (C) coletor preenchido com material adsorvente e (D) linha de transferência conectada ao GC/MS.

A unidade é constituída por quatro partes principais. A primeira é o leito de pirólise rápida da biomassa (Figura 3.7 (A)) equipado com um microreator tubular de quartzo que é envolvido por uma espiral de platina (Figura 3.8), podendo esta ser submetida a uma taxa de aquecimento entre $1\text{ }^{\circ}\text{C s}^{-1}$ e $20\text{ }^{\circ}\text{C s}^{-1}$. A segunda parte (Figura 3.7 (B)) consiste no leito catalítico composto por um reator tubular de quartzo (dimensões: 2 mm de diâmetro interno 100 mm de comprimento) e um forno com limite de temperatura de $800\text{ }^{\circ}\text{C}$. A terceira (Figura 3.7 (C)) compõe-se de um coletor

preenchido com um material adsorvente de vapores (CDS analytical, 60:80 mesh, Tenax-TA *trap*) que permite a adsorção dos compostos orgânicos voláteis e semi-voláteis ($C_3 - C_{40}$), enquanto que os gases permanentes são direcionados para a exaustão. Por fim, a quarta parte (Figura 3.7 (D)) é composta por uma linha de transferência aquecida que conduz os vapores adsorvidos para o GC/MS. O controle das correntes de gás (He ou H_2) é feito por meio de controladores de vazão da Bronkhorst.

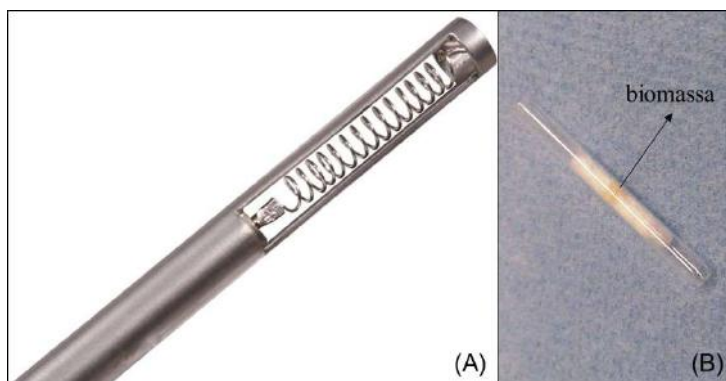


Figura 3.8. Espiral de platina que promove o aquecimento da biomassa (A) e leito de biomassa (B).

3.2.4.2. Reação de hidropirólise rápida

Em todas as reações, os reatores foram montados de maneira padronizada de modo a se minimizar os erros experimentais. Primeiramente, o microreator de quartzo foi carregado com 500 μg de resíduos de pinheiro canadense (*ThoroughBed*, Long Beach Shavings Co.) que era o único tipo de biomassa disponível no laboratório, tendo as partículas tamanho menor que 0,1 mm. A fixação da biomassa no interior do reator foi obtida fazendo-se uso de lã de quartzo nas extremidades do tubo, conforme pode ser visto na Figura 3.8. Já o reator catalítico foi preenchido com uma mistura homogênea de 3 mg de catalisador e 3 mg de quartzo, sendo o leito também acomodado entre duas camadas de lã de quartzo.

O procedimento experimental de hidropirólise consistiu em aquecer a biomassa desde a temperatura ambiente até 500 $^{\circ}C$ sob corrente gasosa de H_2 (15 mL min^{-1}), empregando-se taxa de aquecimento de 20 $^{\circ}C s^{-1}$. Em seguida, os vapores resultantes permearam o leito catalítico mantido a 500 $^{\circ}C$ e 1 atm de pressão de H_2 . O efluente do

reator foi então adsorvido no coletor a 35 °C. Após 60 segundos, aqueceu-se o coletor até 280 °C e a corrente gasosa formada por compostos orgânicos foi direcionada para o GC/MS através da linha de transferência mantida a 280 °C.

Para efeito comparativo, realizou-se também um experimento de pirólise não-catalítica da biomassa, em que He foi usado como gás de arraste

Devido às restrições operacionais do equipamento, não foi possível realizar a síntese *in situ* dos catalisadores. Dessa maneira, as amostras foram sintetizadas *ex situ* por TPC e passivadas. A reativação ocorreu *in situ* antes da reação sob uma corrente de H₂ puro (15 mL min⁻¹). O leito catalítico foi aquecido desde a temperatura ambiente até 500 °C, sendo mantido nesta temperatura por 60 minutos.

Cada reação foi realizada em triplicata para confirmar a reprodutibilidade do procedimento descrito e, assim, calcular o erro experimental.

3.2.4.3. Análise cromatográfica da reação de hidropirólise – Identificação e quantificação

Os produtos da reação foram analisados em um cromatógrafo a gás acoplado a um espectrômetro de massas (Agilent, modelo 6890N-5975). A separação cromatográfica foi realizada empregando-se uma coluna capilar VF1701-MS (60 m x 0,25 mm x 0,25 µm) cuja fase estacionária é composta por 14 % de cianopropilfenil e 86 % de metilpolisiloxano. As temperaturas do injetor e da interface foram mantidas a 280 °C e 270 °C, respectivamente. O gás de arraste usado foi He (1,2 mL min⁻¹) e a razão de split igual a 1:100. A programação de temperatura empregada no forno está representada no esquema da Figura 3.9.

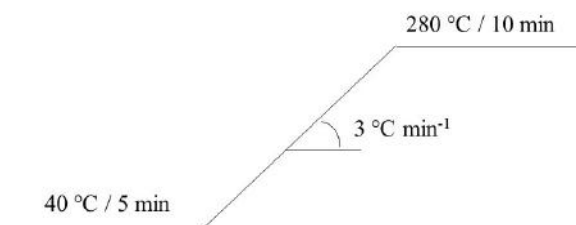


Figura 3.9. Programação de temperatura durante a análise cromatográfica do GC/MS.

O espectrômetro de massas foi operado a 70 eV e os íons gerados foram analisados empregando o modo de varredura (desde $m/z = 25$ até $m/z = 550$). A identificação dos compostos baseou-se na comparação entre o espectro de fragmentação correspondente a um pico cromatográfico e o espectro padrão armazenado na base de dados NIST (*National Institute of Standards and Technology*).

A técnica de GC/MS não permite uma análise quantitativa precisa dos compostos devido à complexidade da mistura de produtos formados e à falta de padrões comercialmente disponíveis. Entretanto, muitos pesquisadores já propuseram empregar uma análise semi-quantitativa usando as porcentagens das áreas cromatográficas (% área cromatográfica) (GRAMS *et al.*, 2015; KAEWPENGKROW *et al.*, 2014 a; JEON *et al.*, 2013; DONG *et al.*, 2012; LU *et al.*, 2011). Isso se baseia no fato de que modificações da área cromatográfica de um determinado componente podem ser consideradas lineares com as variações da sua quantidade. Consequentemente, variações da porcentagem da área deste mesmo componente são lineares com as variações da sua concentração. Considerando que todos os experimentos foram realizados usando o mesmo tipo e a mesma massa de biomassa, a comparação das porcentagens das áreas cromatográficas pode ser considerada apropriada.

Em razão do elevado número de compostos produzidos, os componentes identificados foram divididos nos seguintes grupos: ácidos, carbonílicos (cetonas e aldeídos), furânicos, fenólicos, hidrocarbonetos alifáticos, hidrocarbonetos aromáticos, álcoois e outros.

3.2.4.4. Unidade de hidrogenação da acetona

As reações de hidrogenação da acetona foram realizadas em um reator tubular de quartzo (dimensões: 7 mm de diâmetro interno e 250 mm de comprimento) operado de forma contínua empregando-se uma unidade de bancada desenvolvida no próprio laboratório que é conectada em linha a um cromatógrafo a gás (Shimadzu, modelo GC – 2014). A Figura 3.10 mostra uma representação da unidade de testes.

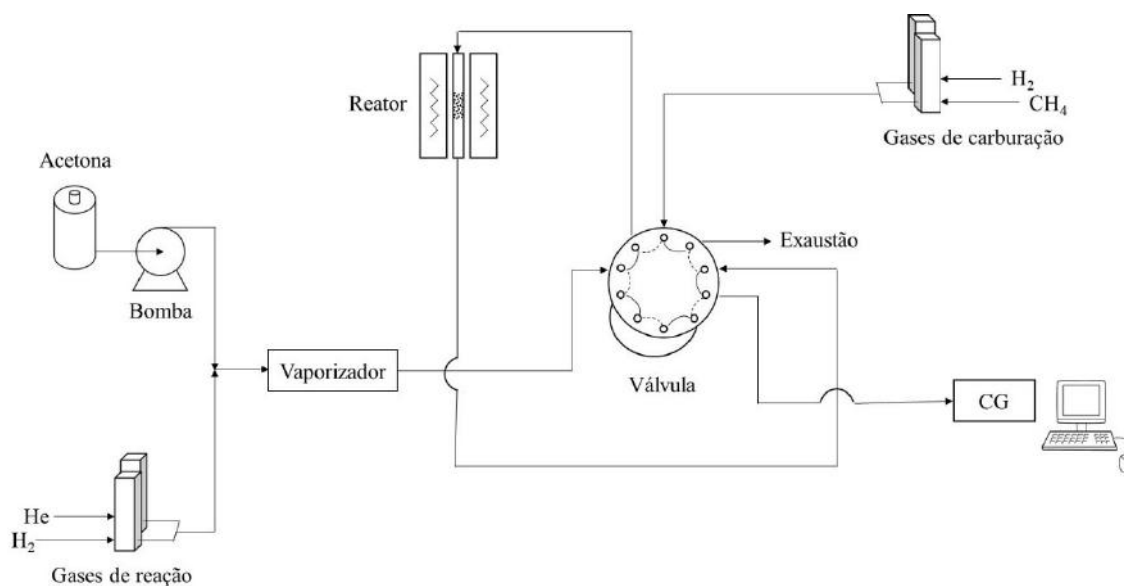


Figura 3.10. Esquema da unidade de hidrogenação da acetona.

A unidade é dotada de uma válvula Valcon de 10 vias que permite a seleção do modo de operação: carga/carburação ou reação. No primeiro modo (linha tracejada na válvula representada na Figura 3.10), a carga reacional é direcionada ao GC enquanto que a mistura carburante passa pelo reator em fluxo descendente. Já no segundo (linha contínua na válvula representada na Figura 3.10), a carga reacional é conduzida ao reator enquanto que a mistura carburante é encaminhada à exaustão. A acetona, dosada com o auxílio de uma bomba Gilson (modelo 307 5SC), é direcionada a um vaporizador mantido a 150 °C, onde ocorre a mistura com a corrente de gás que é controlada por controladores de vazão MKS (modelo 1179A01352CS1AV). Todas as linhas são mantidas aquecidas a 150 °C a fim de se evitar a condensação de reagentes e produtos.

3.2.4.5. *Reação de hidrogenação da acetona*

Tal como na seção 1.2.5.2, o carregamento do reator de hidrogenação da acetona também foi padronizado visando a minimização dos erros experimentais. Conforme apresentado na Figura 3.11, o precursor foi disposto entre duas camadas de lã de quartzo para evitar o arraste de partículas. Em seguida, o volume morto acima desse leito foi preenchido com SiC visando a redução do volume de vazios e melhora das condições de transferência de calor e massa.

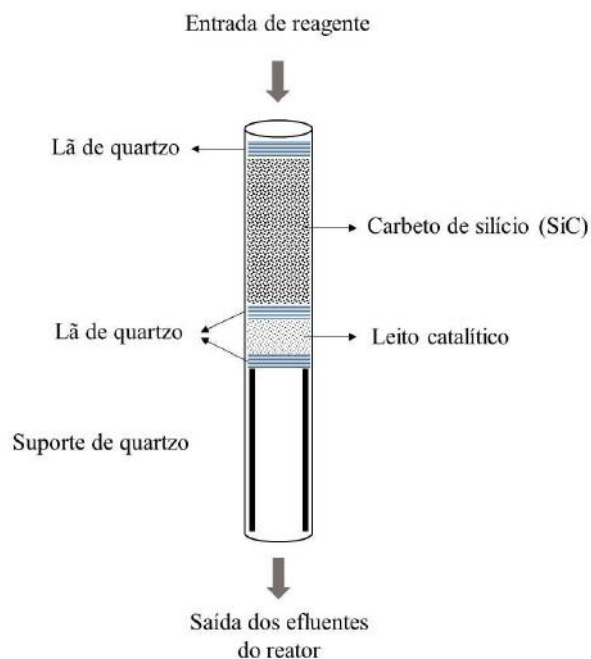


Figura 3.11. Esquema do reator carregado.

A síntese do catalisador foi realizada *in situ*, seguida de resfriamento sob uma corrente de H_2 puro até a temperatura de reação. Em paralelo à carburação, realizou-se a estabilização da carga reacional por um período de 12 horas e que foi monitorada por injeções periódicas no cromatógrafo a gás. O início da reação se deu com a troca de posição da válvula do modo carga/carburação para o modo reação. Após 5 minutos, as injeções cromatográficas foram iniciadas, sendo considerado, na escolha deste tempo, o volume morto da unidade (12 mL).

Além das amostras sintetizadas *in situ*, avaliou-se o desempenho catalítico do Mo_2C mássico passivado e reativado *in situ* em H_2 (150 mL min^{-1}) empregando as condições descritas na seção 1.2.5.2, a fim de se investigar a influência do método de síntese do carbeto.

As reações foram conduzidas à pressão atmosférica e em fase gasosa. Diferentes temperaturas de reação foram avaliadas com o objetivo de definir a mais apropriada para a reação investigada. Além disso, estudou-se também a variação do tempo de contato (W/F_{a0}), definido pela Equação 3.8, por meio de mudanças nas vazões dos gases a fim de se identificar as espécies intermediárias de reação e, desta forma, propor uma rota de reação. As condições empregadas nos testes catalíticos são apresentadas na Tabela 3.1.

$$\frac{W}{F_{a0}} (h) = \frac{m_{\text{catalisador}} (g)}{Q_{\text{acetona}} \left(\frac{mL}{h} \right) \cdot \rho_{\text{acetona}} \left(\frac{g}{mL} \right)} \quad \text{Equação 3.8}$$

Tabela 3.1. Condições empregadas nos testes de hidrogenação da acetona.

Fase da reação	Gasosa
Pressão total	1 atm
Pressão parcial de acetona (p _a)	0,33 atm
Pressão parcial de H ₂ (p _{H2})	0,67 atm
Temperatura de reação	200 °C / 350 °C / 500 °C
Tempo de contato (W/F _{a0})	0,025 h / 0,05 h / 0,10 h / 0,15 h / 0,20 h
Tempo de reação	3 h / 6 h / 20 h
Granulometria do precursor	125 < dp < 250 μm / 250 < dp < 500 μm

3.2.4.6. Análise cromatográfica da reação de hidrogenação da acetona – Identificação e quantificação

Os produtos da reação de hidrogenação da acetona foram analisados em um cromatógrafo a gás Shimadzu (modelo GC – 2014) dotado de um detector tipo ionização de chama (FID). A coluna cromatográfica empregada foi HP PLOT Q (30 m x 0,53 mm x 0,25 μm) cuja fase estacionária é poliestireno-divinilbenzeno. Como gás de arraste foi utilizado He. Durante as análises, as temperaturas do injetor e detector foram mantidas a 250 °C e 310 °C, respectivamente. A programação de temperatura empregada no forno está representada na Figura 3.12.

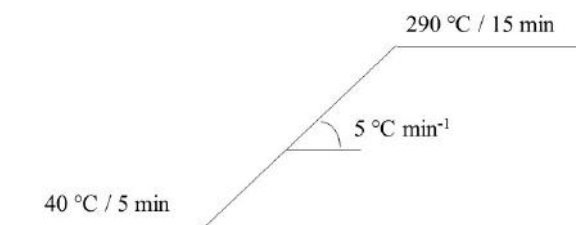


Figura 3.12. Programação de temperatura durante a análise cromatográfica do GC.

Os cromatogramas típicos da carga reacional e dos produtos de reação obtidos para cada catalisador são apresentados no Apêndice A.

Alguns produtos de reação foram identificados por meio da injeção de padrões no cromatógrafo acoplado em linha com a unidade de reação, enquanto que outros foram identificados com o auxílio de um GC/MS (Agilent, modelo 7890 – 5975C) mediante a injeção do líquido descartado.

A conversão de acetona (X_a) foi calculada de acordo com a Equação 3.9.

$$X_a(\%) = \frac{\left(\frac{A_{a,0}}{f_a} - \frac{A_a}{f_a}\right)}{\left(\frac{A_{a,0}}{f_a}\right)} \cdot 100 \quad \text{Equação 3.9}$$

Onde:

$A_{a,0}$ = área do pico cromatográfico da acetona referente à carga reacional

A_a = área do pico cromatográfico da acetona na corrente processada

f_a = fator de resposta da acetona

A distribuição de produtos (Y), utilizada neste trabalho com um indicativo da seletividade, foi definida conforme a Equação 3.10.

$$Y_i(\%) = \frac{\frac{A_i}{f_i}}{\sum_{i=1}^n \frac{A_i}{f_i}} \cdot 100 \quad \text{Equação 3.10}$$

Onde:

A_i = área do pico cromatográfico do componente i

f_i = fator de resposta do componente i

O cálculo dos fatores de resposta teóricos assim como a tabela com os seus respectivos valores obtidos para cada produto são apresentados no Apêndice B.

3.2.4.7. Determinação do erro experimental

O erro experimental foi calculado aplicando-se a distribuição t-Student. Para isso, os testes catalíticos tanto de pirólise rápida quanto de hidrogenação da acetona foram realizados em triplicata.

A partir de valores amostrados, a distribuição t-Student permite impor limites precisos sobre a região de confiança da média verdadeira (μ). Entretanto, faz-se necessário assumir que os dados obedecem à distribuição normal uma vez que o número de réplicas é insuficiente para se determinar de maneira precisa a distribuição de probabilidade (SCHWAAB E PINTO, 2007).

A média amostral (\bar{x}), a variância amostral (s_x^2) e o desvio padrão amostral (s_x) são definidos de acordo com as Equações 3.11, 3.12 e 3.13, respectivamente.

$$\bar{x} = \frac{\sum_{i=1}^n x_i}{n} \quad \text{Equação 3.11}$$

$$s_x^2 = \frac{\sum_{i=1}^n (x_i - \bar{x})^2}{n - 1} \quad \text{Equação 3.12}$$

$$s_x = \sqrt{\frac{s^2}{n}} \quad \text{Equação 3.13}$$

O valor da variável t, tabelado em função do grau de liberdade (ϕ) e do nível de incerteza (α), é definido segundo a Equação 3.14.

$$t = \frac{\bar{x} - \mu}{s_x} \quad \text{Equação 3.14}$$

Dessa maneira, o intervalo de confiança da média verdadeira é dado pela Equação 3.15.

$$\mu = \bar{x} \mp t \cdot s_x \quad \text{ou} \quad \mu = \bar{x} \mp \text{erro} \quad \text{Equação 3.15}$$

Nesta Tese, todos os cálculos de determinação do erro experimental consideraram nível de incerteza de 5 % e grau de liberdade igual a 2. Logo, o valor de t empregado foi igual a 4,30.

Com a finalidade de averiguar a hipótese das variâncias verdadeiras serem iguais em todos os pontos de amostragem, efetuou-se o teste F de Fisher. O parâmetro F normalizado é definido como uma relação entre a variância amostral (s^2) e a variância verdadeira (σ^2) de dois conjuntos de dados x e y, conforme apresentado na Equação 3.16.

$$F = \frac{\frac{s_x^2}{\sigma_x^2}}{\frac{s_y^2}{\sigma_y^2}} \quad \text{Equação 3.16}$$

Se as variâncias verdadeiras dos dois conjuntos de dados são iguais, então o valor de F é dado pela Equação 3.17.

$$F = \frac{s_x^2}{s_y^2} \quad \text{Equação 3.17}$$

Dessa maneira, define-se um intervalo de valores de F em que o limite superior é obtido por meio da consulta da tabela apresentada no Anexo A para um nível de confiança de 95 % e grau de liberdade igual a 2. Já o limite inferior é auferido de acordo com o princípio de simetria da distribuição F de Fisher. Assim, o intervalo de F é definido pela Equação 3.18.

$$\frac{1}{19,000} (= 0,053) < F = \frac{s_x^2}{s_y^2} < 19,000 \quad \text{Equação 3.18}$$

Se os valores de F calculados para cada par de variância estiveram dentro intervalo definido, pode-se então admitir que as variâncias amostrais são iguais ao nível de confiança de 95 %.

4. Resultados e Discussão

4.1. Caracterização dos suportes e precursores

Os resultados de caracterização dos suportes e dos precursores óxidos ($\text{MoO}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$, $\text{MoO}_3/\text{ZrO}_2$ e MoO_3/MgO) com teor mássico nominal de MoO_3 de 26 % são apresentadas a seguir.

4.1.1. Fluorescência de raios X

A Tabela 4.1 apresenta o teor de óxido de molibdênio nominal e real dos precursores suportados. Como pode ser observado, os precursores exibiram teores de molibdênio próximos ao esperado. Este resultado demonstra que não ocorreu perda de molibdênio durante as diversas etapas de síntese, indicando que esta preparação foi realizada de maneira adequada.

Tabela 4.1. Teor de óxido de molibdênio nominal e real dos precursores suportados.

Amostra	% (m/m) MoO_3 nominal	% (m/m) MoO_3 real
$\text{MoO}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$	26	27
$\text{MoO}_3/\text{ZrO}_2$	26	27
MoO_3/MgO	26	27

4.1.2. Fisissorção de N_2

A Tabela 4.2 apresenta os valores de área específica dos suportes e dos precursores medidos experimentalmente, bem como os valores de área específica dos precursores calculados de acordo com a Equação 4.1.

$$S_{g\text{total}} = (1 - x_{\text{MoX}}) \cdot S_{g\text{suporte}} + x_{\text{MoX}} \cdot S_{g\text{MoX}} \quad \text{Equação 4.1}$$

Onde:

$S_{g_{total}}$ = área específica do material

$S_{g_{suporte}}$ = área específica do suporte puro

$S_{g_{MoX}}$ = área específica do óxido de molibdênio ($\sim 0 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$)

x_{MoX} = fração mássica do óxido de molibdênio

Como pode ser observado na Tabela 4.2, os valores experimentais de área específica dos precursores foram inferiores aos dos seus respectivos suportes puros. Este decréscimo é coerente com o elevado teor de óxido incorporado à Al_2O_3 , ZrO_2 e MgO , pois sabe-se da literatura (SOUSA *et al.*, 2012) que o MoO_3 mássico possui área específica muito baixa ($< 10 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$).

Tabela 4.2. Valores experimentais e estimados de área específica dos suportes e dos precursores.

Amostra	Área específica experimental* ($\text{m}^2 \text{ g}^{-1}$)	Área específica estimada ($\text{m}^2 \text{ g}^{-1}$)
Al_2O_3	200	---
$\text{MoO}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$	150	148
ZrO_2	61	---
$\text{MoO}_3/\text{ZrO}_2$	43	45
MgO	75	---
MoO_3/MgO	59	56

*Modelo B.E.T.

Comparando os resultados mostrados na Tabela 4.2, é possível notar que os valores obtidos experimentalmente por fisissorção de N_2 e os calculados pela Equação 4.1 são praticamente iguais. Isto indica que a incorporação do MoO_3 não levou ao entupimento/bloqueio dos poros dos suportes.

4.1.3. Difração de raios X (DRX)

Os difratogramas de raios X tanto dos suportes Al_2O_3 , ZrO_2 e MgO quanto dos precursores MoO_3 , $\text{MoO}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$, $\text{MoO}_3/\text{ZrO}_2$ e MoO_3/MgO são apresentados na Figura 4.1.

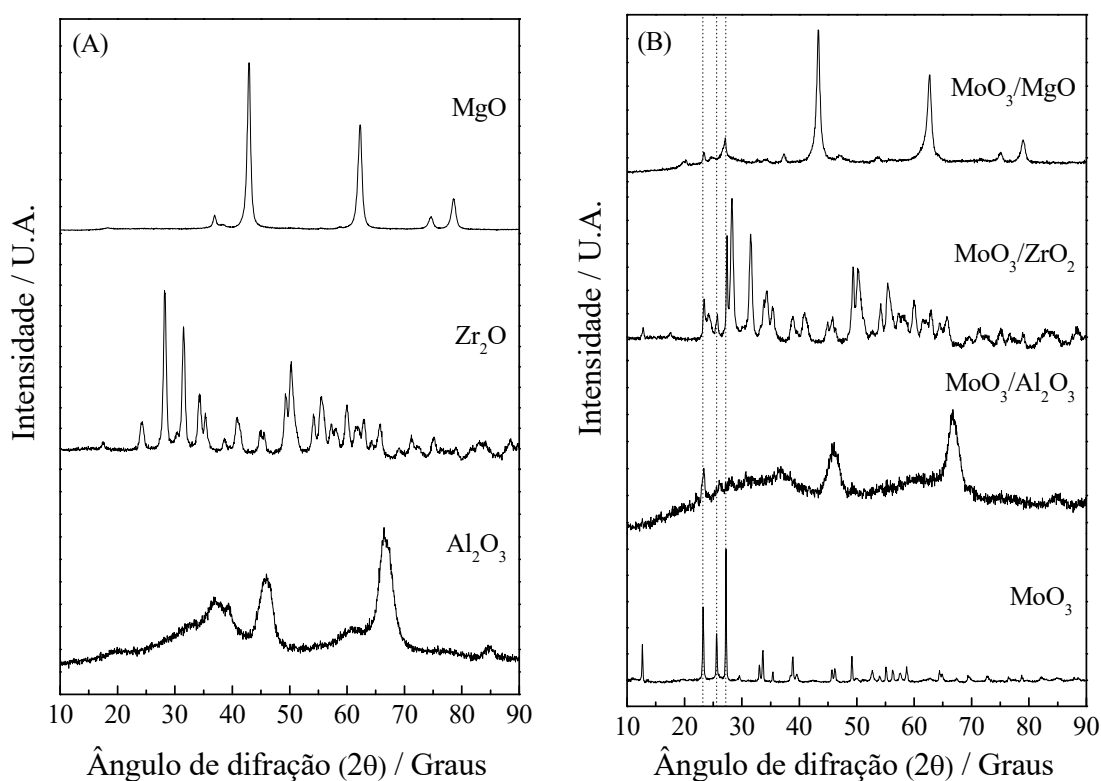


Figura 4.1. Difratogramas de raios X dos suportes Al_2O_3 , ZrO_2 e MgO (A) e dos precursores MoO_3 , $\text{MoO}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$, $\text{MoO}_3/\text{ZrO}_2$ e MoO_3/MgO (B).

Com base nas fichas do banco de dados ICDD (*International Centre for Diffraction Data*), foi possível identificar as fases cristalinas dos suportes (Figura 4.1 (A)) como sendo $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ (ICDD 47-1770), ZrO_2 monoclinica (ICDD 37-1484) e MgO cúbica (ICDD 45-0946).

A análise da Figura 4.1 (B) revelou que as difrações características observadas para o MoO_3 puro estão de acordo com a ficha cristalográfica ICDD 05-0508, tendo esta amostra exibido pico de difração mais intenso em $2\theta = 27,4^\circ$ que é atribuído ao plano (0 4 0) de sua célula unitária ortorrômbica.

Ao se comparar os difratogramas dos precursores com os de seus respectivos suportes, observa-se a presença dos picos característicos do óxido de molibdênio nas amostras suportadas, indicando que houve a formação de partículas de MoO_3 após a etapa de calcinação.

Entretanto, cabe ressaltar que as intensidades das reflexões do MoO_3 suportado em MgO e em Al_2O_3 foram baixas muito provavelmente devido à alta cristalinidade do MgO e à alta dispersão do precursor óxido sobre a Al_2O_3 , uma vez que a alumina apresentou elevada área específica se comparada com os outros suportes (Tabela 4.2).

4.1.4. Quimissorção de CO

Os suportes puros e os precursores foram submetidos à técnica de quimissorção de CO com o objetivo de verificar se Al_2O_3 , ZrO_2 e MgO adsorvem a molécula sonda o que, inevitavelmente, interferiria na quantificação dos sítios ativos dos carbetos suportados.

Em nenhum dos suportes ou precursores houve quimissorção de CO. Assim, os valores de quimissorção obtidos para os catalisadores $\text{Mo}_2\text{C}/\text{X}$ ($\text{X} = \text{Al}_2\text{O}_3$, ZrO_2 e MgO), que serão apresentados na seção a seguir, são relativos somente à quimissorção da molécula sonda na fase carbídica.

4.1.5. Adsorção de NH_3

O valor de quimissorção total de NH_3 foi determinado pela técnica de adsorção frontal com o objetivo de quantificar os sítios ácidos das amostras. A Tabela 4.3 exibe as quantidades de NH_3 quimissorvida nos diferentes suportes. Os suportes apresentaram acidez na ordem $\text{MgO} < \text{ZrO}_2 < \text{Al}_2\text{O}_3$, o que está de acordo com o que já foi reportado na literatura (MARTIN E DUPREZ, 1997). Esses valores serão posteriormente comparados com os dos seus respectivos catalisadores.

Tabela 4.3. Quantidade de matéria de NH₃ quimissorvida nos diferentes suportes.

Amostra	Quantidade de NH ₃ quimissorvida
	($\mu\text{mol g}_{\text{cat}}^{-1}$)
Al ₂ O ₃	136
ZrO ₂	20
MgO	0

4.2. Síntese dos carbetos

4.2.1. Determinação da temperatura de síntese

De acordo com a literatura, as propriedades texturais e químicas dos carbetos de metais de transição são influenciadas por diversos parâmetros de síntese (SOUSA, 2009; HANIF *et al.*, 2002; BHATIA *et al.*, 1990; LEE *et al.*, 1987). Um desses parâmetros é a temperatura que interfere diretamente na formação de carbono pirolítico superficial resultante da decomposição térmica da molécula carburante (OYAMA, 1992), o que leva ao decréscimo dos valores de área de específica e de quantidade de CO quimissorvido.

Outros dois parâmetros que afetam consideravelmente as propriedades citadas são a taxa de aquecimento e a velocidade espacial da mistura de carburação. Neste sentido, SOUSA (2009) investigou a influência da taxa de aquecimento sobre a temperatura final de síntese do carbeto de molibdênio suportado em alumina e, com base nos resultados de quimissorção de CO, concluiu que a melhor condição de síntese é a que emprega uma taxa de aquecimento de 2,5 °C min⁻¹ e temperatura final de 650 °C quando uma mistura 20 % (v/v) CH₄/H₂ é utilizada como agente carburante.

Com o objetivo de se determinar a temperatura final de síntese dos carbetos estudados nesta Tese, os precursores óxidos foram submetidos a um aquecimento desde a temperatura ambiente até 1000 °C fazendo-se uso da técnica de carburação à temperatura programada, onde empregou-se velocidade espacial de 12,9 h⁻¹ (100 mg de massa para 100 mL de mistura carburante) e taxa de aquecimento de 2,5 °C min⁻¹. O progresso da carburação foi acompanhado pelo monitoramento contínuo dos sinais dos íons referentes à H₂O (m/z = 18) e ao CO (m/z = 28), sendo os resultados obtidos apresentados na Figura 4.2.

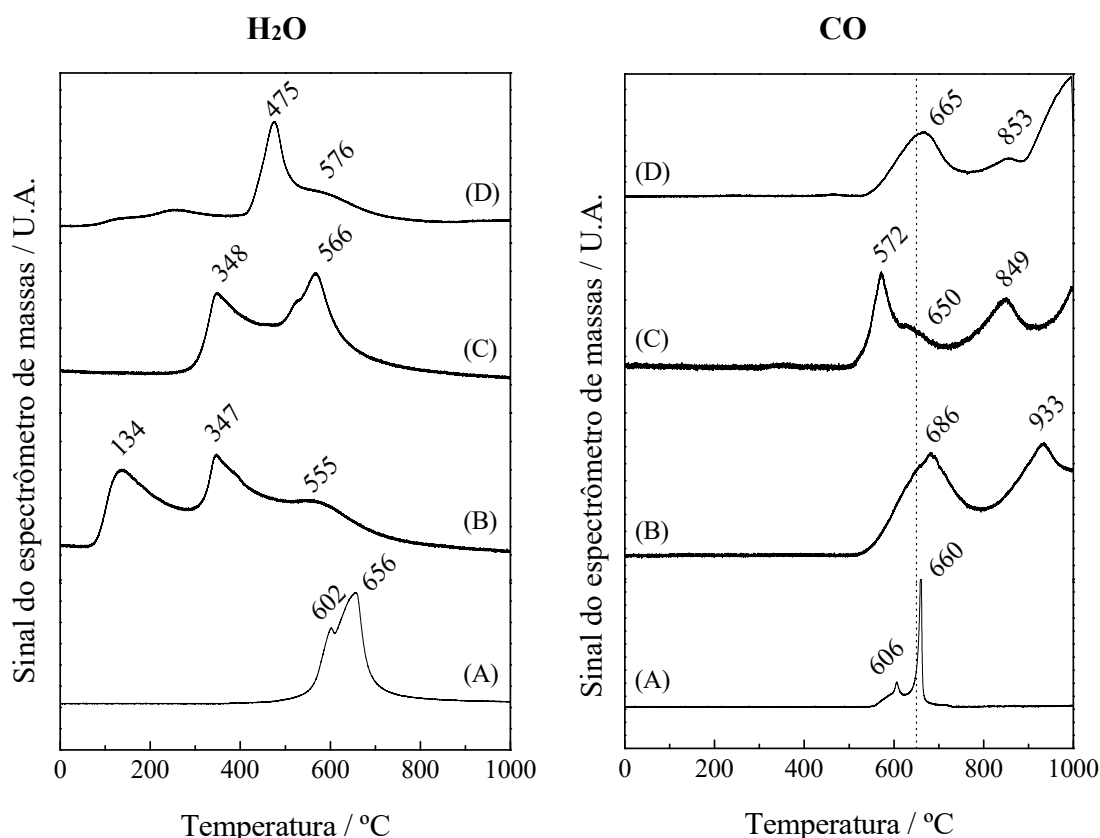


Figura 4.2. Perfis de formação de H₂O ($m/z = 18$) e CO ($m/z = 28$) obtidos durante o TPC até 1000 °C das amostras MoO₃ (A), MoO₃/Al₂O₃ (B), MoO₃/ZrO₂ (C) e MoO₃/MgO (D), empregando taxa de aquecimento de 2,5 °C min⁻¹.

Observa-se na Figura 4.2 que o sinal do íon referente à H₂O apresentou a formação de dois picos em temperaturas acima de 300 °C para todas as amostras. O primeiro pico corresponde à redução MoO₃ → MoO₂. Entretanto, nota-se que o primeiro pico da amostra mássica está localizado a 602 °C, sendo esta temperatura maior do que as observadas para as amostras suportadas (347 – 475 °C). Segundo BALDANZA (1997), este comportamento pode ser devido à natureza das espécies de molibdênio e/ou aos diferentes tamanhos de partícula do MoO₃. Nesta última hipótese, os efeitos de transferência de calor e massa são prejudicados quando as partículas são grandes e, por isso, a redução ocorre em temperaturas mais elevadas. Já o segundo pico no sinal do íon $m/z = 18$, localizado entre 576 °C e 656 °C, está associado às reações simultâneas de redução e carburação do MoO₂ a Mo₂C, já que também é verificado a formação de CO na faixa de temperatura de 572 – 686 °C.

Além disso, um outro pico no sinal do íon $m/z = 18$ é observado para a amostra $\text{MoO}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$ em torno 134°C . Este comportamento também foi verificado por MAI (2015), sendo a sua formação atribuída à liberação da água adsorvida no material.

É possível notar também a formação de um segundo pico referente ao sinal do íon $m/z = 28$ em temperaturas acima de 800°C . Este pico de formação de CO não está associado a nenhum processo de carburação, mas sim à formação de eteno (C_2H_4) devido à reação de acoplamento do metano que é promovida pelas partículas de carvão já formadas (GOMES, 2003). Este fato pode ser confirmado pela subida do sinal do íon $m/z = 27$ a partir de 750°C , conforme apresentado no Apêndice C.

Em função dos resultados obtidos, selecionou-se 650°C como temperatura final de síntese do carvão de molibdênio. É válido salientar que esta escolha considerou também os cálculos termodinâmicos e os resultados experimentais reportados por LEE *et al.* (1987). Nesse trabalho, os autores concluíram que a temperatura máxima de síntese do carvão deve ser de 650°C quando uma mistura carburante de 20 % (v/v) CH_4/H_2 é empregada durante o TPC, pois nesta condição é minimizada a formação de carbono pirolítico ($\text{CH}_4(\text{g}) \rightarrow \text{C}(\text{s}) + 2\text{H}_2(\text{g})$) sobre a superfície do Mo_2C .

A fim de se garantir a transformação completa do MoO_3 em Mo_2C , a temperatura final de síntese foi mantida isotérmica durante duas horas, pois de acordo com ROCHA *et al.* (2010), que investigaram por meio da técnica de difração de raios X a variação do tempo de permanência na temperatura final de 650°C durante a síntese a $\beta - \text{Mo}_2\text{C}$ mássico, este é o tempo mínimo necessário que conduz ao desaparecimento total das difrações associadas ao MoO_2 e ao surgimento das difrações características do $\beta - \text{Mo}_2\text{C}$.

Assim sendo, os catalisadores estudados nesta Tese foram sintetizados conforme a seguinte programação de temperatura: rampa de aquecimento desde a temperatura ambiente até 650°C (taxa de $2,5^\circ\text{C min}^{-1}$), sendo esta temperatura mantida constante durante duas horas. O Apêndice D apresenta os perfis de formação de H_2O e CO durante a síntese das amostras sob esta condição, onde é possível observar o retorno a linha de base dos sinais durante as 2 h finais de síntese.

4.2.2. Caracterização dos carbetos

Os resultados de caracterização dos catalisadores $\text{Mo}_2\text{C}/\text{Al}_2\text{O}_3$, $\text{Mo}_2\text{C}/\text{ZrO}_2$ e $\text{Mo}_2\text{C}/\text{MgO}$, todos com teor mássico nominal de Mo_2C de 20 %, assim como do Mo_2C mássico são apresentados nas seções a seguir.

4.2.2.1. Espectrometria de emissão ótica por plasma indutivamente acoplado (ICP)

A partir do teor real de óxido de molibdênio presente no precursor (Tabela 4.1), pode-se determinar o teor de carbeto de molibdênio esperado para os catalisadores caso todo o MoO_3 fosse convertido a Mo_2C durante o TPC. A Tabela 4.4 apresenta o teor de Mo_2C esperado, calculado com base na Tabela 4.1, e o teor real obtido para os catalisadores suportados por meio da técnica de ICP.

Tabela 4.4. Teor de Mo_2C esperado e real dos catalisadores suportados.

Amostra	% (m/m) Mo_2C	% (m/m) Mo_2C
	esperado*	real
$\text{Mo}_2\text{C}/\text{Al}_2\text{O}_3$	21	21
$\text{Mo}_2\text{C}/\text{ZrO}_2$	21	17
$\text{Mo}_2\text{C}/\text{MgO}$	21	18

* Teor de carbeto de molibdênio esperado caso todo o MoO_3 presente no precursor (Tabela 4.1) fosse transformado em Mo_2C .

Como pode ser observado na Tabela 4.4, o catalisador $\text{Mo}_2\text{C}/\text{Al}_2\text{O}_3$ apresentou teor de molibdênio igual ao esperado, enquanto que os catalisadores $\text{Mo}_2\text{C}/\text{ZrO}_2$ e $\text{Mo}_2\text{C}/\text{MgO}$ apresentaram teores inferiores, indicando que houve perda de molibdênio nessas duas amostras durante a carburação.

Sabe-se da literatura que os átomos da rede cristalina do MoO_3 adquirem mobilidade na fase *bulk* em temperaturas em torno de 260 °C (temperatura Tamman) (MOULIJN *et al.*, 2001). Assim, esta característica do óxido sugere que a diferença observada entre o teor esperado e o teor real possa ser devido à sublimação do molibdênio nas amostras $\text{Mo}_2\text{C}/\text{ZrO}_2$ e $\text{Mo}_2\text{C}/\text{MgO}$, já que o tratamento térmico da carburação foi

realizado a 650 °C. Como esta diferença não foi verificada para o catalisador Mo₂C/Al₂O₃, pode-se supor que haja uma maior interação entre o MoO₃ e o suporte de alumina.

4.2.2.2. Fisissorção de N₂

A Tabela 4.5 apresenta os valores experimentais de área específica dos catalisadores carbídicos.

Tabela 4.5. Valores experimentais de área específica dos diferentes catalisadores.

Amostra	Área específica (m² g⁻¹)
Mo ₂ C	94
Mo ₂ C/Al ₂ O ₃	174
Mo ₂ C/ZrO ₂	66
Mo ₂ C/MgO	79

É possível observar na Tabela 4.5 que os catalisadores apresentaram valores experimentais de área específica superiores aos de seus respectivos precursores. Este aumento é consistente, já que o Mo₂C mássico apresenta porosidade e valor de área específica (94 m² g⁻¹) significativamente maior do que o MoO₃. Logo, o Mo₂C formado contribui para o valor de área específica total das amostras carburadas.

4.2.2.3. Difração de raios X (DRX)

Os catalisadores sintetizados a 650 °C por 2 h foram analisados pela técnica difração de raios X com o objetivo de se verificar a formação do carbetto de molibdênio.

Como referência, investigou-se inicialmente o Mo₂C mássico a fim de se determinar qual a fase cristalina do carbetto foi formada. O difratograma da amostra de MoO₃ carburada a 650 °C e 2 h é apresentado na Figura 4.3 e inclui a identificação dos planos correspondentes a cada pico de difração segundo a ficha cristalográfica ICDD 35-0787.

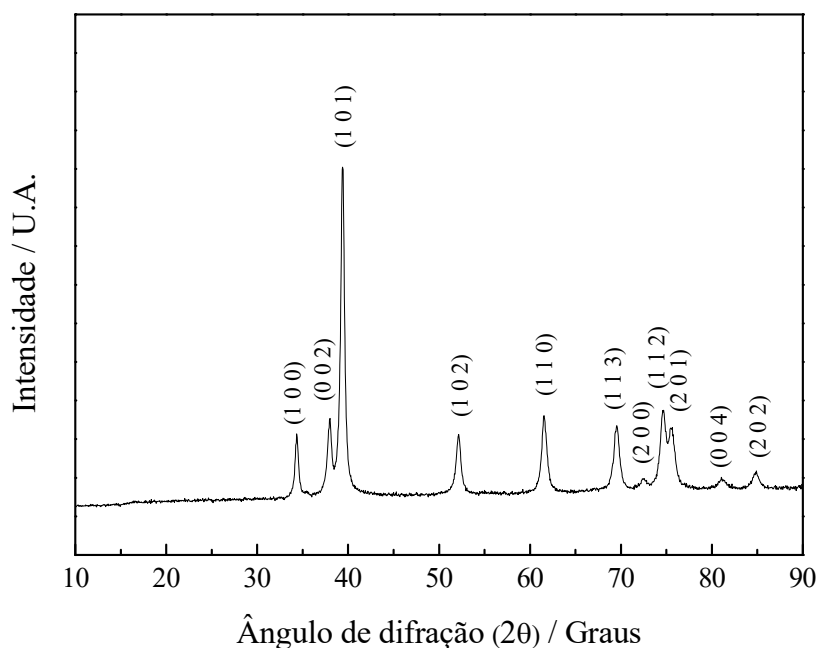


Figura 4.3. Difratoograma de raios X do β -Mo₂C mássico e identificação dos planos correspondentes a cada pico de difração (ICDD 35-0787).

A fase obtida após a carburação do MoO₃ mássico é a estrutura cristalina β -Mo₂C, podendo isto ser confirmado na Figura 4.3 pela presença do pico característico de maior intensidade em $2\theta = 39,4^\circ$ e dos picos menos intensos localizados em $2\theta = 34,4^\circ$, $37,9^\circ$, $52,1^\circ$, $61,5^\circ$, $69,5^\circ$, $72,4^\circ$, $74,6^\circ$, $75,5^\circ$, $81,2^\circ$ e $84,8^\circ$. Além disso, não são observadas as difrações características referentes ao MoO₃ e ao MoO₂, sugerindo que a transformação do óxido em carbetto foi completa.

A Figura 4.4 apresenta os difratogramas dos catalisadores Mo₂C/Al₂O₃, Mo₂C/ZrO₂ e Mo₂C/MgO sintetizados a 650 °C por 2 h. Ao se comparar esses difratogramas com os da Figura 4.1 (A), nota-se somente a presença das difrações características referentes aos suportes nas amostras carburadas suportadas. Após a etapa de carburação, não foi possível identificar nenhuma linha de difração correspondente ao β -Mo₂C ou a outra fase. Assim sendo, esta ausência de picos de difração nos catalisadores suportados pode indicar a formação de cristalitos de Mo₂C muito pequenos altamente dispersos e que apresentam tamanho inferior ao limite detecção do equipamento ou, então, que o material formado é não cristalino.

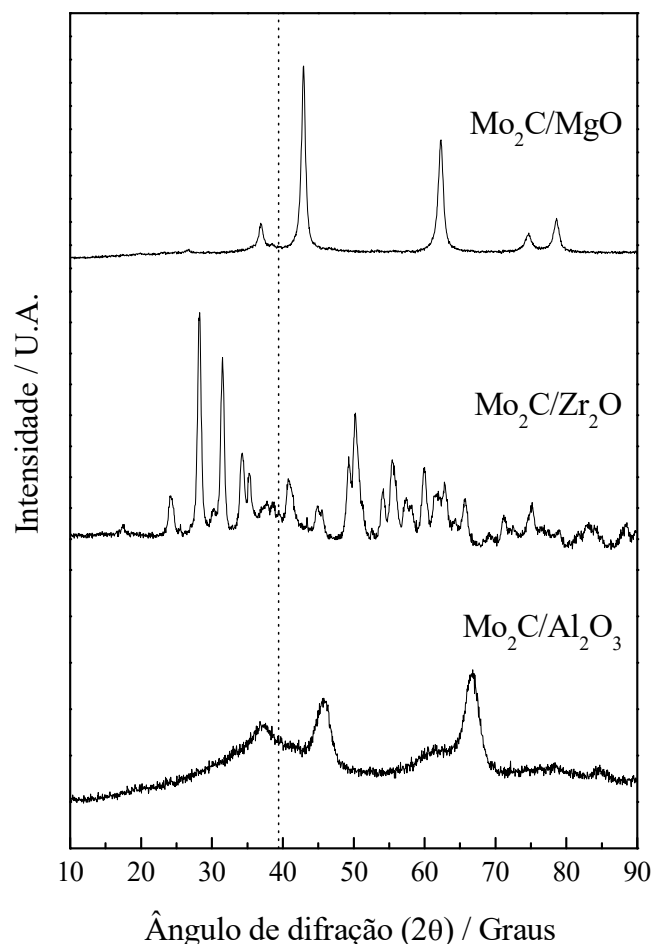


Figura 4.4. Difrátogramas de raios X dos catalisadores $\text{Mo}_2\text{C}/\text{Al}_2\text{O}_3$, $\text{Mo}_2\text{C}/\text{ZrO}_2$ e $\text{Mo}_2\text{C}/\text{MgO}$. A vertical linha pontilhada representa o pico de maior intensidade relativa do $\beta\text{-Mo}_2\text{C}$ ($2\theta = 39,4^\circ$).

4.2.2.4. Microscopia eletrônica de transmissão (MET)

As análises de microscopia eletrônica de transmissão foram realizadas com o intuito de se verificar o tamanho das partículas de carbeto. As micrografias dos catalisadores $\text{Mo}_2\text{C}/\text{Al}_2\text{O}_3$, $\text{Mo}_2\text{C}/\text{ZrO}_2$ e $\text{Mo}_2\text{C}/\text{MgO}$ são apresentadas nas Figuras 4.5, 4.6 e 4.7, respectivamente.

Os resultados de MET sustentam a hipótese levantada durante a análise dos resultados de raios X de que as partículas carbídicas são muito pequenas. De fato, o tamanho de partícula encontrado para as amostras $\text{Mo}_2\text{C}/\text{Al}_2\text{O}_3$ e $\text{Mo}_2\text{C}/\text{ZrO}_2$ foi menor que 1 nm. Por outro lado, a amostra $\text{Mo}_2\text{C}/\text{MgO}$ apresentou partículas mais facilmente

visíveis e maiores do que as dos outros catalisadores suportados, possuindo dimensões na faixa entre 2 nm e 5 nm.

Infelizmente, não foi possível determinar a distribuição de tamanho devido à dimensão diminuta das partículas e à quantidade insuficiente das mesmas para que fosse obtido um resultado acurado. De qualquer maneira, as imagens apresentadas dão uma ideia do quão pequena elas são, corroborando com o fato de não ter sido observado as difrações características do β - Mo_2C nos difratogramas dos catalisadores.

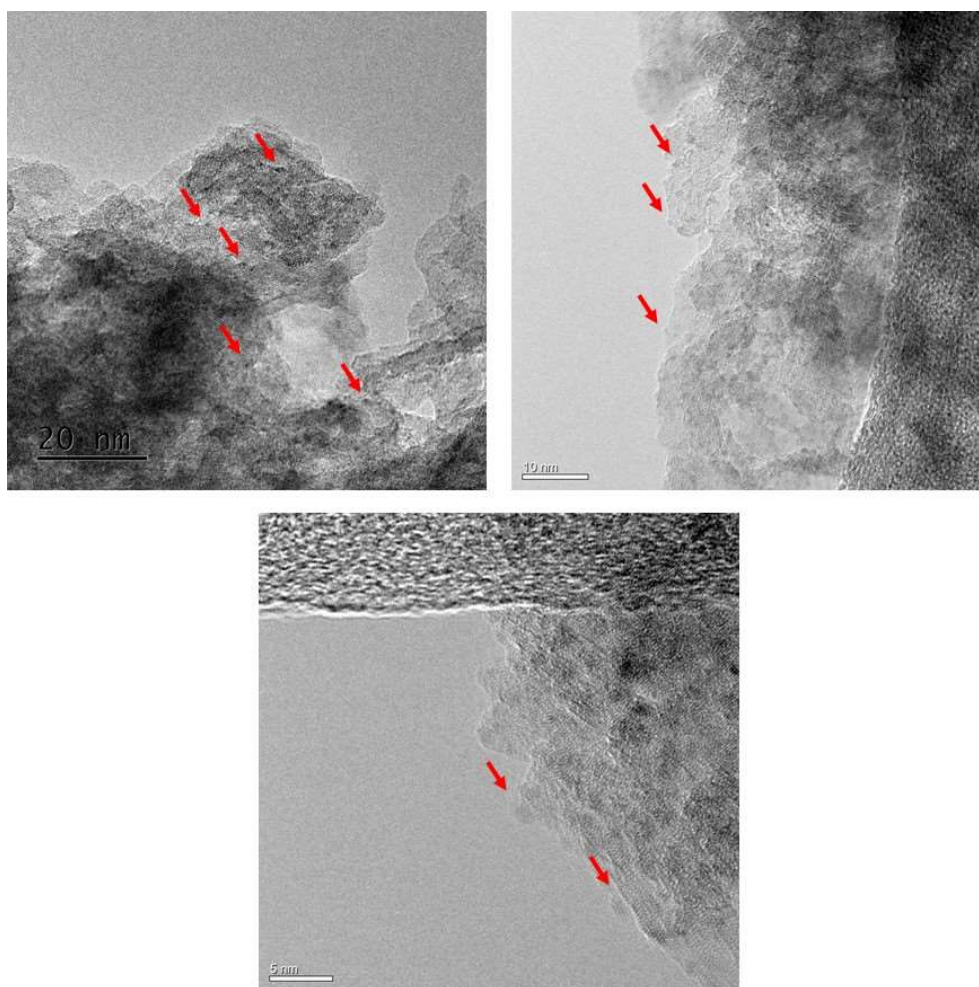


Figura 4.5. Micrografias de microscopia eletrônica de transmissão da amostra $\text{Mo}_2\text{C}/\text{Al}_2\text{O}_3$ em diferentes magnificações.

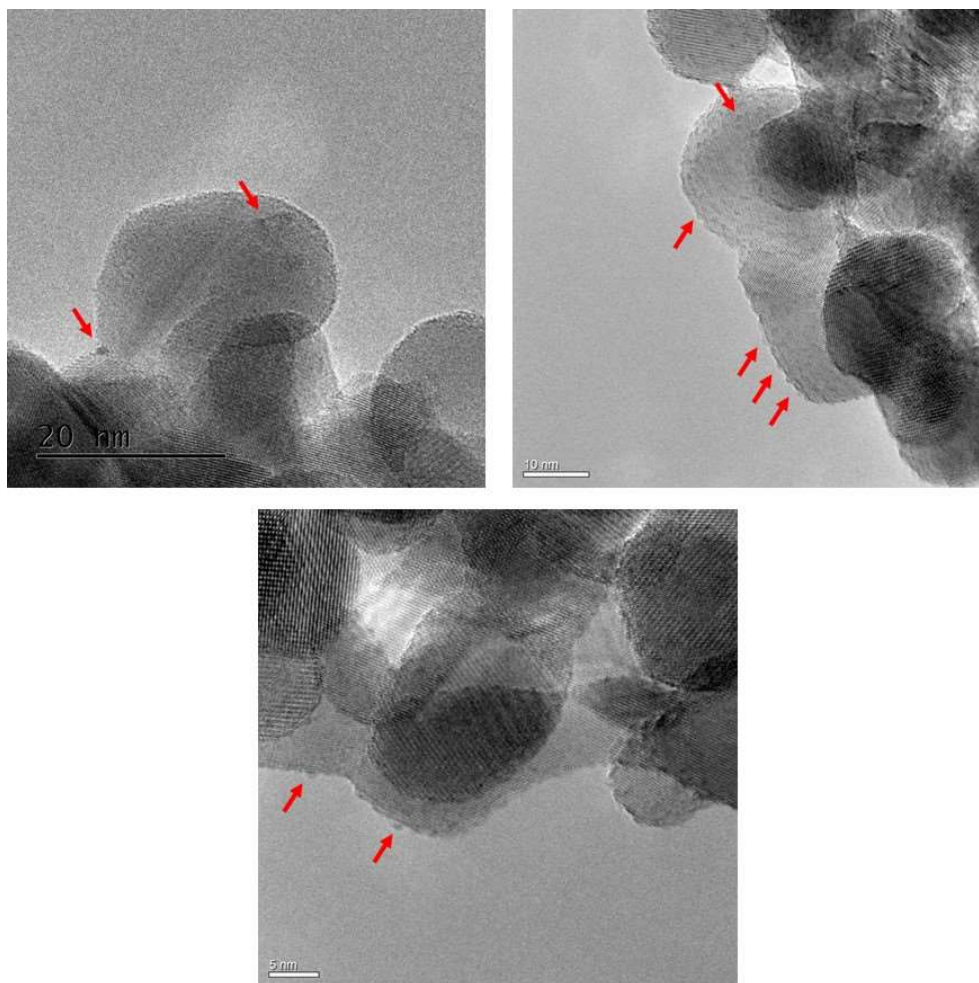


Figura 4.6. Micrografias de microscopia eletrônica de transmissão da amostra $\text{Mo}_2\text{C}/\text{ZrO}_2$ em diferentes magnificações.

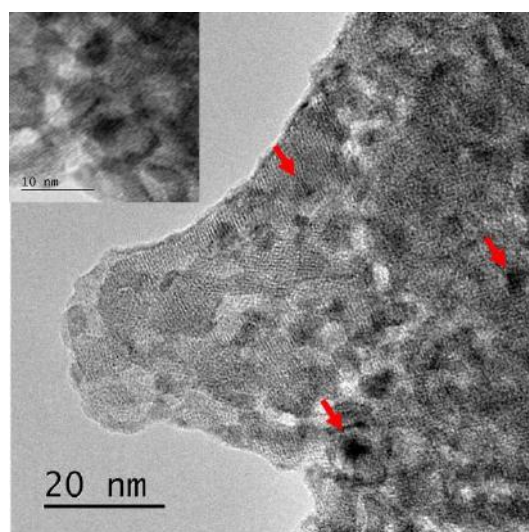


Figura 4.7. Micrografias de microscopia eletrônica de transmissão da amostra $\text{Mo}_2\text{C}/\text{MgO}$ em diferentes magnificações.

4.2.2.5. Quimissorção de CO

O número de sítios ativos acessíveis foi quantificado por quimissorção realizada *in situ* imediatamente após a carburação. Geralmente, essa quantificação em carbeto de metais de transição emprega o CO como molécula sonda. O uso de H₂ não é aconselhado devido à ocorrência do fenômeno de derramamento de hidrogênio (*spillover*) nesses materiais, o que leva à superestimação da quantidade de sítios (LEE *et al.*, 1987). De acordo com NAGAI *et al.* (2000), a quimissorção do CO em carbeto de molibdênio é do tipo linear.

A quantidade de CO quimissorvido nas amostras Mo₂C, Mo₂C/Al₂O₃, Mo₂C/ZrO₂ e Mo₂C/MgO é apresentada na Tabela 4.6.

Tabela 4.6. Quantidade de CO quimissorvido nos diferentes catalisadores.

Amostra	Quantidade de CO quimissorvido
	($\mu\text{mol g}_{\text{cat}}^{-1}$)
Mo ₂ C	62
Mo ₂ C/Al ₂ O ₃	179
Mo ₂ C/ZrO ₂	106
Mo ₂ C/MgO	118

Os resultados da Tabela 4.6 mostram que os catalisadores suportados quimissorveram quantidades próximas de CO, sendo os valores obtidos superiores ao daquele determinado para a amostra mássica ($62 \mu\text{mol g}_{\text{cat}}^{-1}$). Isso pode se dever ao fato das partículas carbídicas presentes nas amostras suportadas serem pequenas e se encontrarem altamente dispersas sobre o suporte. Além disso, o aumento da quantidade de CO quimissorvido seguiu a tendência de aumento da área específica dos suportes (Tabela 4.2).

Apesar de não ter sido possível identificar a natureza exata da fase formada após a etapa de carburação, os valores de quimissorção de CO obtidos são uma prova de que as espécies originais de óxido de molibdênio foram transformadas em espécies carbídicas, já que nem os suportes nem os precursores quimissorveram esta molécula sonda.

4.2.2.6. Dessorção de CO à temperatura programada (TPD de CO)

A técnica de dessorção de CO à temperatura programada foi realizada imediatamente após a quimissorção de CO, com o objetivo de investigar a existência de sítios ativos de naturezas/forças distintas. A Figura 4.8 apresenta o perfil de dessorção do CO ($m/z = 28$) obtido durante o TPD de CO das amostras Mo_2C , $\text{Mo}_2\text{C}/\text{Al}_2\text{O}_3$, $\text{Mo}_2\text{C}/\text{ZrO}_2$ e $\text{Mo}_2\text{C}/\text{MgO}$.

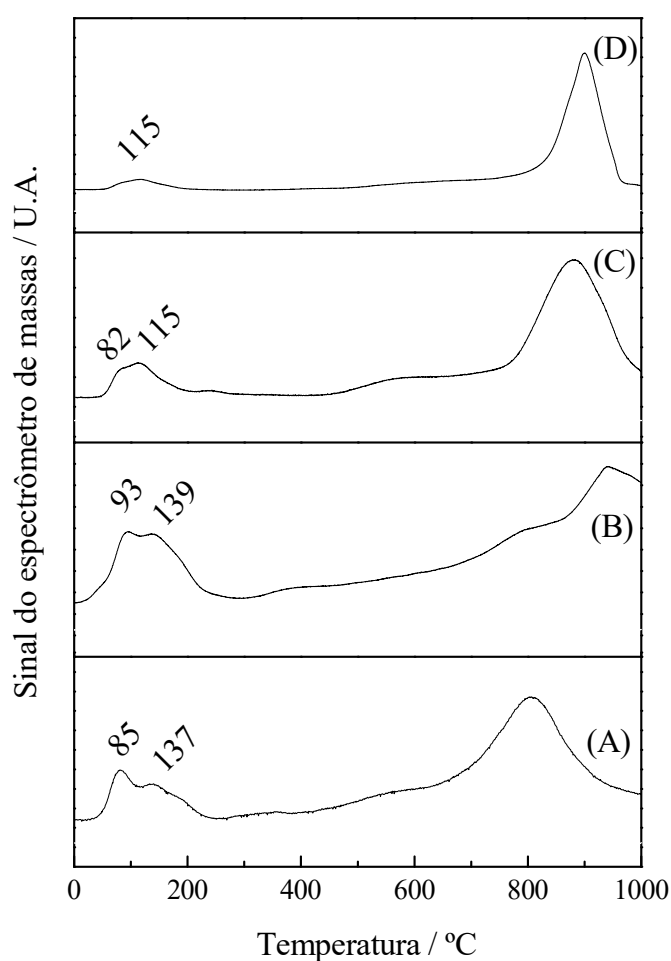


Figura 4.8. Perfil de dessorção do CO das amostras Mo_2C (A), $\text{Mo}_2\text{C}/\text{Al}_2\text{O}_3$ (B), $\text{Mo}_2\text{C}/\text{ZrO}_2$ (C) e $\text{Mo}_2\text{C}/\text{MgO}$ (D).

Sabe-se que a dessorção do CO da superfície do carbeto ocorre no intervalo entre 50 °C e 250 °C (SOUSA, 2013). Tendo isto em vista, observa-se que, dentro da faixa de

temperatura citada, os catalisadores Mo_2C , $\text{Mo}_2\text{C}/\text{Al}_2\text{O}_3$, $\text{Mo}_2\text{C}/\text{ZrO}_2$ e $\text{Mo}_2\text{C}/\text{MgO}$ exibiram picos largos de dessorção da molécula sonda, indicando que o carbeto apresenta sítios heterogêneos de naturezas e forças distintas.

Além disso, é possível notar que todas as amostras liberaram CO em temperaturas acima de 300 °C. De acordo com SOUSA (2013), a formação do pico de CO em temperaturas mais elevadas decorre da decomposição do carbeto. Com efeito, a fase carbídica é melhor descrita como um oxicarbeto de molibdênio que se caracteriza por apresentar uma quantidade residual de oxigênio conservada na rede cristalina do carbeto ou nela dissolvida. Dessa maneira, o CO liberado a altas temperaturas é produto da reação que ocorre entre esse oxigênio residual e o carbono carbídico.

4.2.2.7. Adsorção de NH_3

A técnica de adsorção frontal de NH_3 foi realizada com o intuito de avaliar a acidez dos catalisadores. A Tabela 4.7 apresenta a quantidade de NH_3 quimissorvida nas amostras Mo_2C , $\text{Mo}_2\text{C}/\text{Al}_2\text{O}_3$, $\text{Mo}_2\text{C}/\text{ZrO}_2$ e $\text{Mo}_2\text{C}/\text{MgO}$.

Tabela 4.7. Quantidade de NH_3 quimissorvida nos diferentes catalisadores.

Amostra	Quantidade de matéria de NH_3
	quimissorvida ($\mu\text{mol g}_{\text{cat}}^{-1}$)
Mo_2C	58
$\text{Mo}_2\text{C}/\text{Al}_2\text{O}_3$	250
$\text{Mo}_2\text{C}/\text{ZrO}_2$	121
$\text{Mo}_2\text{C}/\text{MgO}$	79

Verifica-se na Tabela 4.7 que o Mo_2C mássico quimissorveu a molécula sonda, indicando que esta amostra apresenta acidez. A técnica de adsorção de NH_3 permite apenas quantificar os sítios ácidos totais, porém SCHWARTZ *et al.* (2000) demonstraram, empregando quimissorção de etilamina, que os sítios ácidos do carbeto de

molibdênio podem ser tanto de Brønsted quanto de Lewis, sendo este último presente em menor proporção.

A acidez observada para o Mo₂C mássico explica o fato dos catalisadores terem apresentado valores de quimissorção superiores aos de seus respectivos suportes. Entretanto, é válido salientar que o catalisador Mo₂C/Al₂O₃ apresentou mais sítios ácidos (250 μmol de NH₃ g_{cat}⁻¹) do que a soma das contribuições individuais de Mo₂C (0,20 . 58 = 11,6 μmol de NH₃ g_{cat}⁻¹) e de Al₂O₃ (0,80 . 136 = 108,8 μmol de NH₃ g_{cat}⁻¹). Este resultado pode ser explicado considerando que enquanto o carbeto mássico apresenta partículas grandes, os carbetos suportados estão altamente dispersos sobre o suporte, levando a formação de mais sítios ácidos. Este mesmo efeito foi observado também para os catalisadores Mo₂C/ZrO₂ e Mo₂C/MgO.

4.3. Avaliação catalítica

O desempenho catalítico das amostras Mo_2C , $\text{Mo}_2\text{C}/\text{Al}_2\text{O}_3$, $\text{Mo}_2\text{C}/\text{ZrO}_2$ e $\text{Mo}_2\text{C}/\text{MgO}$ foi, numa primeira etapa, avaliado na reação de hidropirólise da biomassa (resíduos de pinheiro canadense). Em seguida, estes mesmos catalisadores foram testados na reação de hidrodesoxigenação da acetona, visto que esta molécula foi o composto carbonílico produzido em maior proporção na reação de hidropirólise não-catalítica.

4.3.1. Reação de hidropirólise

A pirólise da biomassa foi realizada em um micropirolisador acoplado em linha a um cromatógrafo a gás/espectrômetro de massas (equipamento também chamado de Py-GC/MS) que pode ser somente operado em modo batelada. É importante enfatizar que este tipo de sistema apresenta alguns inconvenientes que precisam ser abordados. O principal deles diz respeito aos produtos de reação que não podem ser coletados devido à pequena quantidade ($\sim 500 \mu\text{g}$) de biomassa empregada nos experimentos. Por esta razão, não é possível obter o balanço de massa nem monitorar a fase gasosa que, segundo a literatura, é produzida em quantidades significativas (BRIDGWATER, 2012; PATTIYA *et al.*, 2012; PATEL *et al.*, 2013). Entretanto, um estudo prévio da literatura (AZEER *et al.*, 2010) provou que as composições dos produtos voláteis obtidas durante a pirólise realizada tanto em um Py-GC/MS quanto em um reator de leito fluidizado são similares. Desse modo, esse resultado prova que o sistema Py-GC/MS pode ser usado de maneira satisfatória como uma ferramenta qualitativa para, por exemplo, realizar a triagem de catalisadores e/ou indicar a natureza dos produtos formados.

O primeiro conjunto de experimentos consistiu em realizar as reações não-catalíticas de pirólise e hidropirólise empregando He e H_2 , respectivamente, como gás de arraste, a fim de verificar o efeito dessas atmosferas sobre a distribuição dos produtos formados. Nestes experimentos conduzidos a 500°C e 1 atm, mais de 100 compostos foram detectados por cromatografia gasosa acoplada à espectrometria de massas, como pode ser observado no cromatograma da Figura 4.9. É válido destacar que este método de análise captura somente os produtos voláteis. Assim, cabe ressaltar que os demais

produtos da reação de pirólise, tais como o bio-carvão, os gases leves e o alcatrão, não foram analisados nos experimentos desta Tese, em virtude das limitações experimentais.

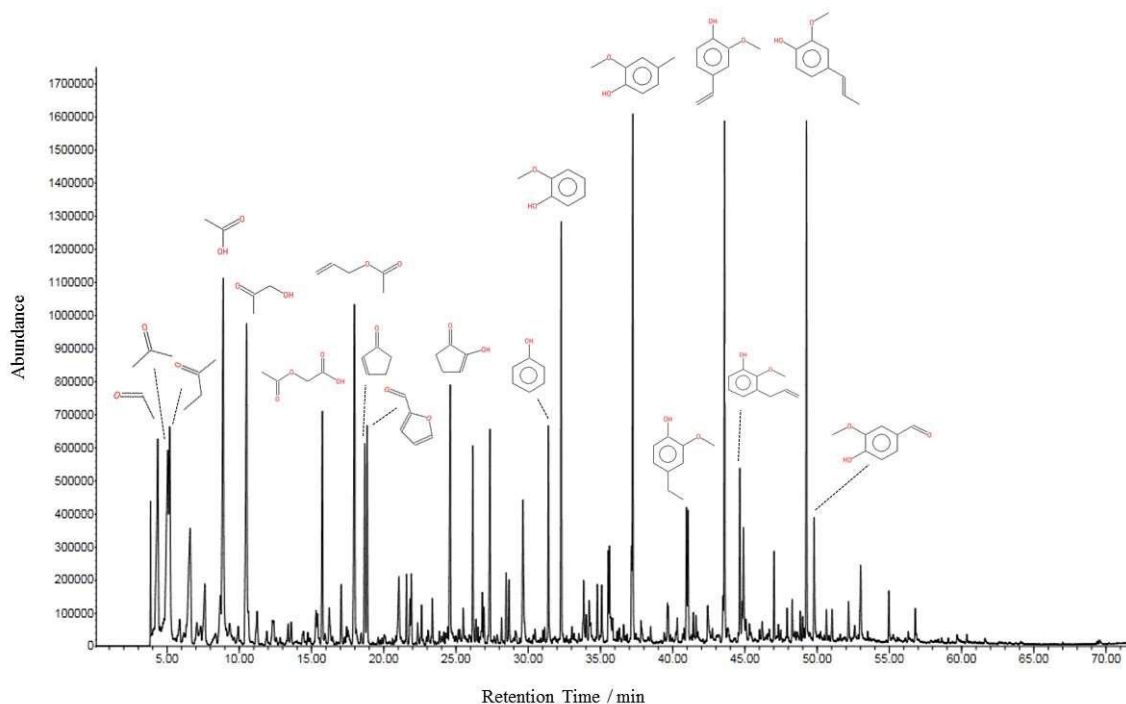


Figura 4.9. Cromatograma típico obtido na hidropirólise não-catalítica da biomassa (As estruturas químicas de alguns dos compostos identificados por espectrometria de massas são apresentadas para mostrar a complexidade da mistura).

Os resultados, apresentados na Figura 4.10, mostram que o emprego do H_2 na reação de hidropirólise levou a uma pequena redução nas quantidades de oxigenados presentes nas famílias de ácidos, compostos carbonílicos e furânicos. Entretanto, a fração relativa aos álcoois aumentou ligeiramente o que pode ser devido à hidrogenação térmica em fase gasosa de compostos contendo o grupamento carbonila, enquanto que a quantidade de fenólicos permaneceu praticamente constante considerando-se o erro experimental. Além disso, observa-se a formação discreta de hidrocarbonetos alifáticos e aromáticos, sendo que a presença desses compostos não foi detectada nos produtos da reação de pirólise.

Conforme reportado por RESENDE (2016), o emprego do H_2 na reação não-catalítica contribuiu ligeiramente para o processo de beneficiamento dos vapores da pirólise realizado a pressão atmosférica. Apesar do grau de desoxigenação na

hidropirólise térmica não ter sido muito extenso, o uso de catalisadores pode tornar o processo mais promissor.

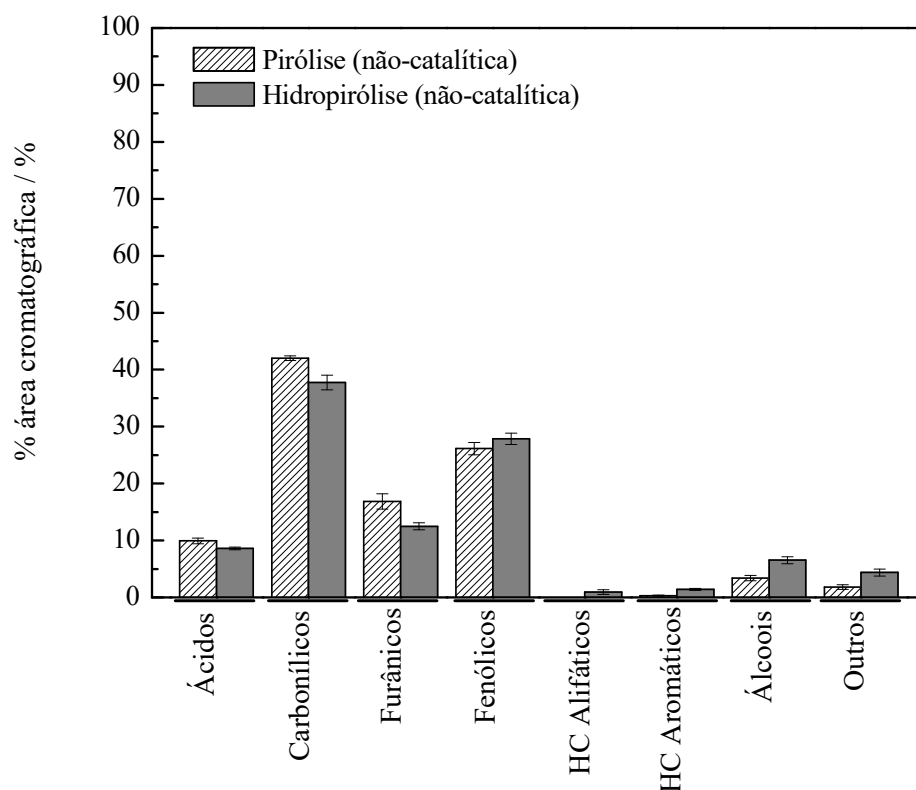


Figura 4.10. Distribuição de produtos obtida na pirólise e na hidropirólise não-catalítica da biomassa.

A hidropirólise conduzida sem a presença de um catalisador foi realizada com o intuito de verificar se alguns dos produtos da pirólise seriam hidrogenados em fase gasosa para, assim, avaliar o desempenho dos catalisadores a posteriori. Devido ao grande número de produtos obtidos no experimento não-catalítico, a Tabela 4.8 lista apenas os compostos formados na reação que apresentaram porcentagem área maior do que 1 %. Uma variedade de compostos oxigenados foi produzida, dentre os quais podem ser citados moléculas simples de ácidos carboxílicos, cetonas, aldeídos, álcoois e ésteres, compostos furânicos e açúcares. Todos esses produtos são oriundos da decomposição da celulose e da hemicelulose, com a exceção dos compostos fenólicos que são derivados da lignina (fenóis, cresóis e guaiacóis). O ácido acético foi o composto que apresentou a maior porcentagem em área. Segundo DONG *et al.* (2012), a sua formação pode ocorrer por diferentes rotas, sendo, em maior proporção, pela desacetilação da hemicelulose e, em menor proporção, pela cisão dos anéis da celulose seguida do rearranjo das moléculas

formadas. Além disso, o ácido acético pode decorrer também do craqueamento das cadeias laterais da lignina. Em relação aos compostos fenólicos, sabe-se que a lignina pode sofrer reações desmetoxilação, desmetilação e alquilação. As reações de desmetoxilação podem formar compostos tais como fenol, guaiacol e 4-etil-fenol. Já as reações de desmetilação e alquilação podem gerar o catecol e o-cresol, respectivamente (DONG *et al.*, 2012).

Tabela 4.8. Compostos produzidos na hidropirólise não-catalítica da biomassa.

Tempo de retenção (min)	Composto	Porcentagem da área cromatográfica (%)*
4.355	Acetaldeído	3,9
5.052	Acetona	4,8
5.183	Acetato de propila	3,1
6.589	2,3-Butanediona	3,1
7.615	Hidróxi-acetaldeído	1,2
8.701	Ácido Acético	5,7
10.501	1-Hidróxi-2-propanona	4,6
15.751	Acetato de ácido glicólico	2,4
17.963	Acetato de 2-propenil	4,6
18.686	2-Ciclopenten-1-one	1,9
18.848	Furfural	2,0
24.596	2-Hidróxi-2-ciclopenten-1-ona	2,7
26.165	5-Metil-furanocarboxaldeído,	1,6
27.350	2(5H)Furanona	2,1
31.389	Fenol	1,7
32.285	Guaiacol	3,3
33.840	2-Metil-fenol	1,0
37.243	4-Metil-guaiacol	4,1
40.960	2,6-Dimetil-fenol	1,2
41.054	4-Etil-guaiacol	1,3
43.592	4-vinil-guaiacol	3,9
44.648	3-(2-propenil)guaiacol	1,4
49.262	4-(1-propenil)guaiacol	3,8
49.790	Vanilina	1,0

*Somente compostos com porcentagem área maior que 1 % estão listados.

A fim de desoxigenar as moléculas orgânicas voláteis formadas na hidropirólise não-catalítica, catalisadores foram testados individualmente. Em relação aos experimentos catalíticos, é necessário enfatizar a dependência existente entre a razão

biomassa : catalisador e a distribuição de produtos. É reportado na literatura (KAEWPENGKROW *et al.*, 2014 a; MUKARAKATE *et al.*, 2014; VICHAPHUND *et al.*, 2014) que baixas razões ($< 0,2$) acarretam um elevado grau de extensão das reações de desoxigenação. Por outro lado, razões maiores do que 0,3 não favorecem a extensão desta reação, resultando na presença de compostos oxigenados (ácidos carboxílicos, furanos, fenóis e cresóis) no produto final. Tendo em vista que esta Tese visou a desoxigenação dos vapores da pirólise, todos os experimentos foram realizados empregando a razão de biomassa : catalisador de 0,17 com o propósito de alcançar uma desoxigenação eficiente e maximizar a produção de hidrocarbonetos.

Os testes catalíticos de hidropirólise foram focados em avaliar o efeito catalítico do carbeto de molibdênio e dos suportes no processo de beneficiamento dos vapores. A investigação iniciou-se com a comparação das distribuições de produtos obtidas na hidropirólise não-catalítica e catalítica que empregaram os catalisadores Mo_2C mássico e MoO_3 mássico e é apresentada na Figura 4.11. Além disso, a Tabela 4.9 exibe um resumo dos principais compostos produzidos nessas reações.

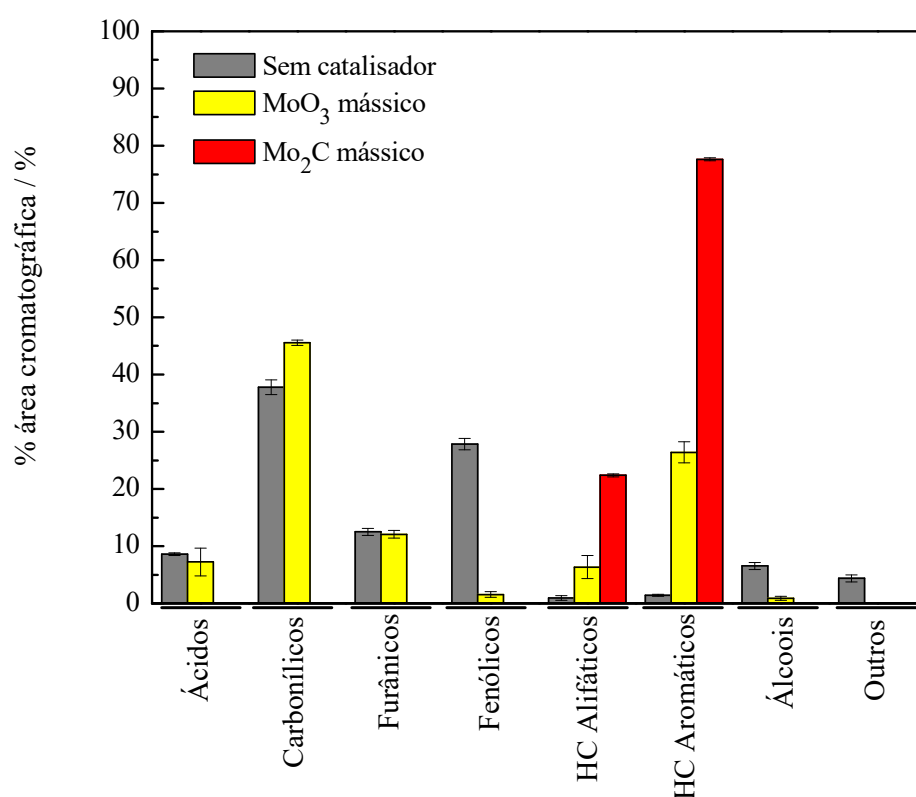


Figura 4.11. Distribuição de produtos obtida na hidropirólise não-catalítica e catalítica da biomassa, empregando MoO_3 mássico e Mo_2C mássico como catalisadores.

Tabela 4.9. Principais compostos produzidos nas reações de hidropirólise não-catalítica e catalítica da biomassa, empregando MoO₃ mássico e Mo₂C mássico como catalisadores.

Compostos	% Área cromatográfica / %		
	Sem Cat.	MoO ₃	Mo ₂ C
Ácidos			
Ácido acético	5.7	5.6	0
Outros	2.6	0	0
Carbonílicos			
Acetona	4.6	16.9	0
2-Butanona	0	4.0	0
Acetaldeído	3.9	19.4	0
Cetonas lineares ^a	18.0	0.7	0
Cetonas cíclicas ^b	9.1	2.3	0
Outros	2.5	0.9	0
Furânicos			
Furfural	2.0	0	0
2(5H)Furanona	2.1	0	0
5-Metil-furanocarboxaldeído	1.6	0	0
Furano	0	8.7	0
2-Metilfurano	0.4	1.5	0
2,5-Dimetilfurano	0.1	0	0
Outros	4.6	1.5	0
Fenólicos			
Fenol	1.7	1.2	0
Guaiacol	3.3	0	0
Derivados do guaiacol ^c	14.5	0	0
Metil-fenol	1.0	0.1	0
Dimetil-fenol	1.2	0	0
Outros	5.3	0	0
HC Alifáticos			
C3 (propano e propeno)	0	2.6	3.8
C4 (buteno)	0	5.0	11.8
C5	0	0	1.5
C6-C9	0.9	0.2	0.4
HC Aromáticos			
Benzeno	0.4	6.7	22.4
Tolueno	0.5	10.0	28.6
1 anel aromático ^d	0.3	8.7	18.6
2 anéis aromáticos ^e	0	1.3	8.1
Álcoois	6.5	0.8	0

^a 2,3-Butanediona; 2-Pentanona; 3-Hexanona / ^b Ciclopentanona; 2-Metil-ciclopentanona; 2-Ciclopenten-1-one; 2,3-Dimetil-2-Ciclopenten-1-ona / ^c Metil-guaiacol; Etil-guaiacol; Vinil-guaiacol; Propil-guaiacol; 3-(2-Propenil)-guaiacol; 4-(1-Propenil)-guaiacol / ^d Etilbenzeno; Xileno; Estireno; Dimetil-benzeno, Trimetil-benzeno; Indeno; Etil-metil-benzeno / ^e Naftaleno; Metil-naftaleno; Dimetil-naftaleno; Trimetil-naftaleno; Fluoreno

Como pode ser observado, a hidropirólise não-catalítica levou a produção de grandes quantidades de oxigenados (9 % de ácidos, 38 % de compostos carbonílicos, 12 % de furânicos e 28 % de fenólicos). Quando o MoO₃ foi empregado como catalisador, ocorreu a completa eliminação dos compostos fenólicos com a formação correspondente de hidrocarbonetos aromáticos. Este resultado está de acordo com o reportado por PRASOMSRI *et al.* (2014) que mostraram que o MoO₃ é um catalisador efetivo na hidredesoxigenação de moléculas modelo derivadas da lignina na faixa de temperatura

dos experimentos de hidropirólise. Esses autores propuseram que, durante a reação de HDO, o MoO_3 é submetido a uma carburação parcial em sua superfície, o que leva à formação de fases de oxicarbeto e/ou oxicarbohidretos que desempenhariam papel fundamental na atividade catalítica. Contudo, a hipótese de que a desoxigenação ocorre em vacâncias criadas no MoO_3 por meio da reação reversa de Mars-Van Krevelen não pode ser descartada. Nesta reação, a remoção do oxigênio se dá após a adsorção do composto oxigenado na vacância livre com concomitante regeneração do sítio com H_2 , acarretando a produção de água (PRASOMSRI *et al.*, 2013).

PRASOMSRI *et al.* (2013) verificaram que quando pré-tratado com uma corrente de H_2 a $400\text{ }^\circ\text{C}$, o MoO_3 é ativo na hidredesoxigenação de diversas moléculas oxigenadas (*e.g.* acetona, fenol, 2-hexanona, anisol, 2-metil-furano e 2,5-dimetil-furano) em virtude da formação de vacâncias de oxigênio em sua rede. Em comparação, os resultados desta Tese mostraram que somente os compostos fenólicos foram totalmente suprimidos quando o MoO_3 foi empregado como catalisador, enquanto que as quantidades de ácidos, compostos carbonílicos e furânicos permaneceram praticamente inalteradas em relação a pirólise térmica. A explicação para isto pode estar no fato de que no presente trabalho, o óxido foi submetido a um pré-tratamento térmico sob corrente de He a $500\text{ }^\circ\text{C}$. Neste caso, as vacâncias no MoO_3 seriam criadas somente durante a reação, já que o hidrogênio foi empregado na alimentação. De qualquer maneira, os compostos fenólicos seriam preferencialmente desoxigenados mesmo nesta condição, uma vez que as energias de dissociação das ligações $\text{C}_{\text{aromático}}\text{--OH}$ e $\text{C}_{\text{aromático}}\text{--OR}$ (112 e 101 kcal mol^{-1} , respectivamente) são menores do que a da ligação C=O (180 kcal mol^{-1}).

O emprego do Mo_2C como catalisador levou à desoxigenação completa dos vapores da hidropirólise, sendo observado apenas a formação de hidrocarbonetos (alifáticos e aromáticos). Este resultado demonstra o extensivo grau de desoxigenação do carbeto de molibdênio, fato este que já foi previamente reportado para reações de HDO que empregaram moléculas modelo como reagente, tais como acetona (SULLIVAN E BHAN, 2016; REN *et al.*, 2013), propanal (REN *et al.*, 2013), ácido acético (SCHAILDE *et al.*, 2016), benzofurano (DHANDAPANI *et al.*, 1998) e uma mistura de compostos fenólicos (guaiacol, m-cresol, 1,2-dimetóxi-benzeno) (CHEN *et al.*, 2016). Infelizmente, devido à pequena quantidade de catalisador usada no experimento, não foi possível analisar a amostra após a reação para verificar se parte desses compostos oxigenados foram transformados em coque e se ficaram retidos na superfície do catalisador ou não.

Conforme mencionado, o carbeto de molibdênio apresenta comportamento catalítico semelhante aos metais nobres (OYAMA, 1992). Assim, um catalisador 1,5 % Pt/Al₂O₃ (síntese descrita por KOICHUMANOVA *et al.* (2013) e caracterização disponível no Apêndice E) foi avaliado com a finalidade de comparar a sua distribuição de produtos com a obtida pelo catalisador Mo₂C/Al₂O₃. Os experimentos de hidropirólise foram conduzidos sob as mesmas condições (T = 500 °C, P = 1 atm) e os resultados são apresentados na Figura 4.12.

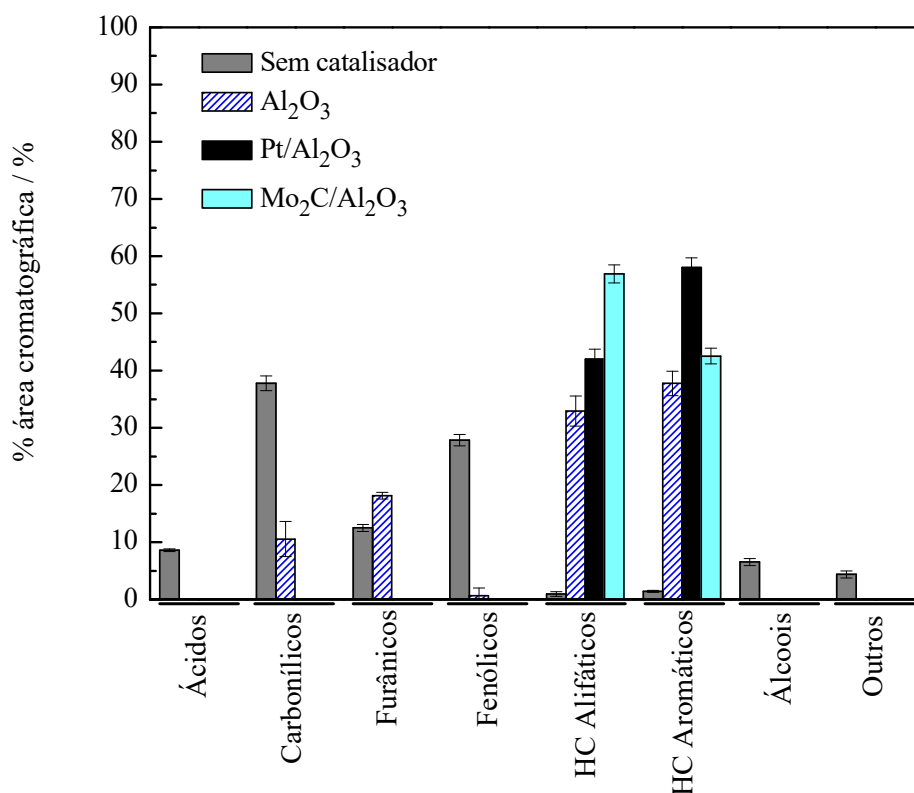


Figura 4.12. Distribuição de produtos obtida na hidropirólise não-catalítica e catalítica da biomassa, empregando Al₂O₃, Pt/Al₂O₃ e Mo₂C/Al₂O₃ como catalisadores.

O emprego da Al₂O₃ pura como catalisador levou à completa supressão dos ácidos e dos compostos fenólicos, 70 % dos compostos carbonílicos foram convertidos e, interessante, 77 % de hidrocarbonetos (alifáticos e aromáticos) foram formados. Esse significativo grau de desoxigenação apresentado pelo suporte pode estar relacionado a reações de desidratação que ocorrem nos sítios ácidos da alumina (NGUYEN *et al.*, 2013).

No experimento realizado com o catalisador Pt/Al₂O₃, observa-se que os oxigenados foram completamente convertidos em hidrocarbonetos alifáticos (42 %) e aromáticos (58 %). De forma semelhante a Pt/Al₂O₃, o catalisador Mo₂C/Al₂O₃ também produziu somente hidrocarbonetos (57 % de alifáticos e 43 % de aromáticos). Ambos os catalisadores suportados apresentaram a habilidade de promover a completa desoxigenação e produzir hidrocarbonetos. Este resultado demonstra vantagens em relação ao trabalho reportado por BRIDGWATER (2004), onde a desoxigenação total foi alcançada sobre ZSM-5, mas somente compostos (poli) aromáticos foram formados.

Comparativamente, o catalisador Pt/Al₂O₃ favoreceu a formação de hidrocarbonetos aromáticos, enquanto que o Mo₂C/Al₂O₃ favoreceu a de alifáticos. Uma hipótese é que esta diferença encontrada nas quantidades de aromáticos produzidos pelos catalisadores suportados de Pt e Mo₂C esteja relacionada à quantidade de sítios ativos presente nestas amostras. Tanto o Mo₂C mássico quanto a Al₂O₃ pura conduziram à formação de mais hidrocarbonetos aromáticos. Entretanto, não foi observado um efeito sinérgico proporcional quando o catalisador Mo₂C/Al₂O₃ foi empregado. De acordo com os resultados de quimissorção de CO, o Mo₂C/Al₂O₃ quimissorveu 179 μmol/g_{cat}, enquanto que as amostras de Mo₂C mássico e Pt/Al₂O₃ quimissorveram 62 μmol/g_{cat} e 30 μmol/g_{cat}, respectivamente. Assim, esses resultados podem indicar que o Mo₂C/Al₂O₃ tem um maior poder hydrogenante, sugerindo que os hidrocarbonetos alifáticos tenham sido formados a partir das reações de hidrogenação e/ou hidrogenólise do anel aromático.

Os compostos produzidos pelos catalisadores Pt/Al₂O₃ e Mo₂C/Al₂O₃ são apresentados na Figura 4.13. Como pode ser visto, a amostra Pt/Al₂O₃ produziu principalmente benzeno e tolueno dentre os hidrocarbonetos aromáticos, enquanto que os compostos C4 foram os principais dentre os alifáticos. Por outro lado, o catalisador Mo₂C/Al₂O₃ formou uma variedade de outros compostos com 1 anel aromático, tais como etilbenzeno e xilenos, e 36 % de alifáticos correspondente aos compostos C5-C9 que são os componentes mais compatíveis com o combustível convencional (gasolina).

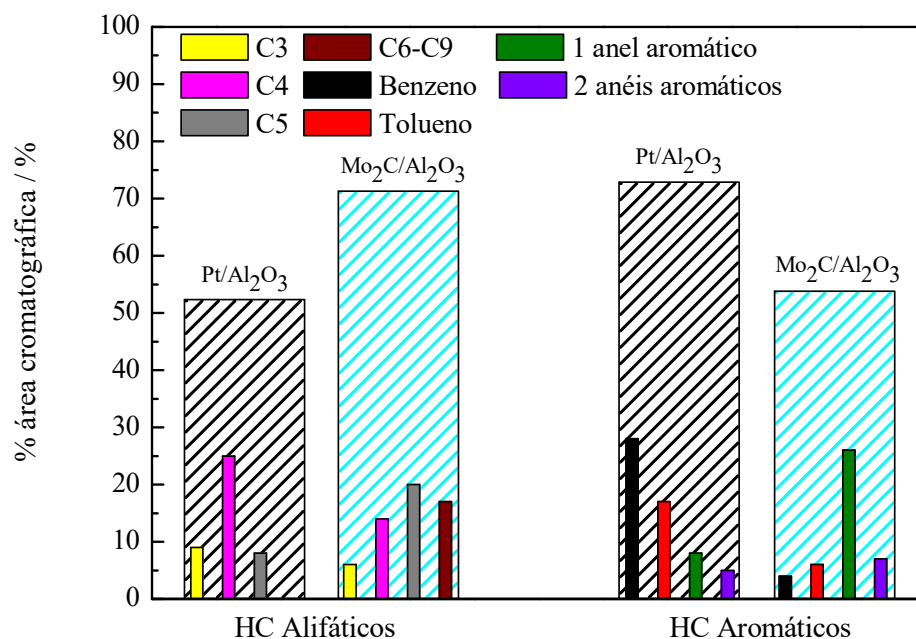


Figura 4.13. Produtos obtidos na hidropirólise catalisada pelas amostras Pt/Al₂O₃ e Mo₂C/Al₂O₃.

Os resultados apresentados nas Figuras 4.12 e 4.13 mostram claramente que o catalisador Mo₂C/Al₂O₃ foi eficaz na reação de beneficiamento dos vapores da hidropirólise.

A fim de investigar o efeito do suporte sobre a desoxigenação dos vapores da pirólise, os catalisadores Mo₂C/ZrO₂ e Mo₂C/MgO foram igualmente testados, sendo os resultados obtidos para cada um deles exibidos nas Figuras 4.14 e 4.15, respectivamente. Ao se comparar as Figuras 4.12, 4.14 e 4.15 observa-se que as propriedades ácido-base dos suportes influenciaram as distribuições de produtos obtidas nos experimentos que empregaram o carbeto como fase ativa.

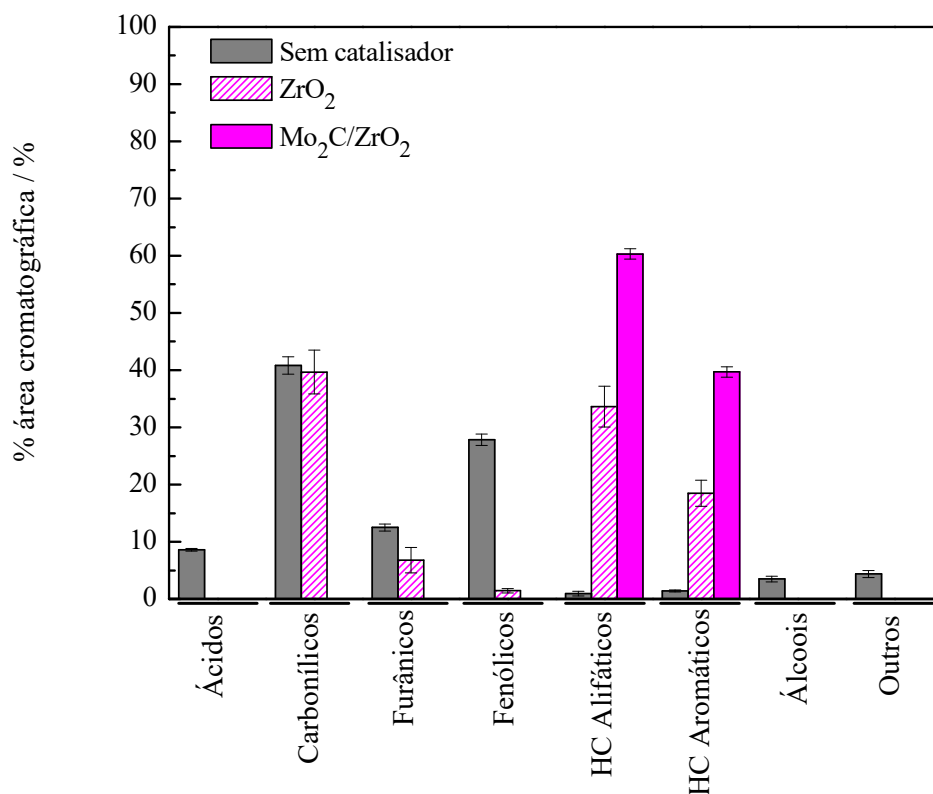


Figura 4.14. Distribuição de produtos obtida na hidropirólise não-catalítica e catalítica da biomassa, empregando ZrO₂ e Mo₂C/ZrO₂ como catalisadores.

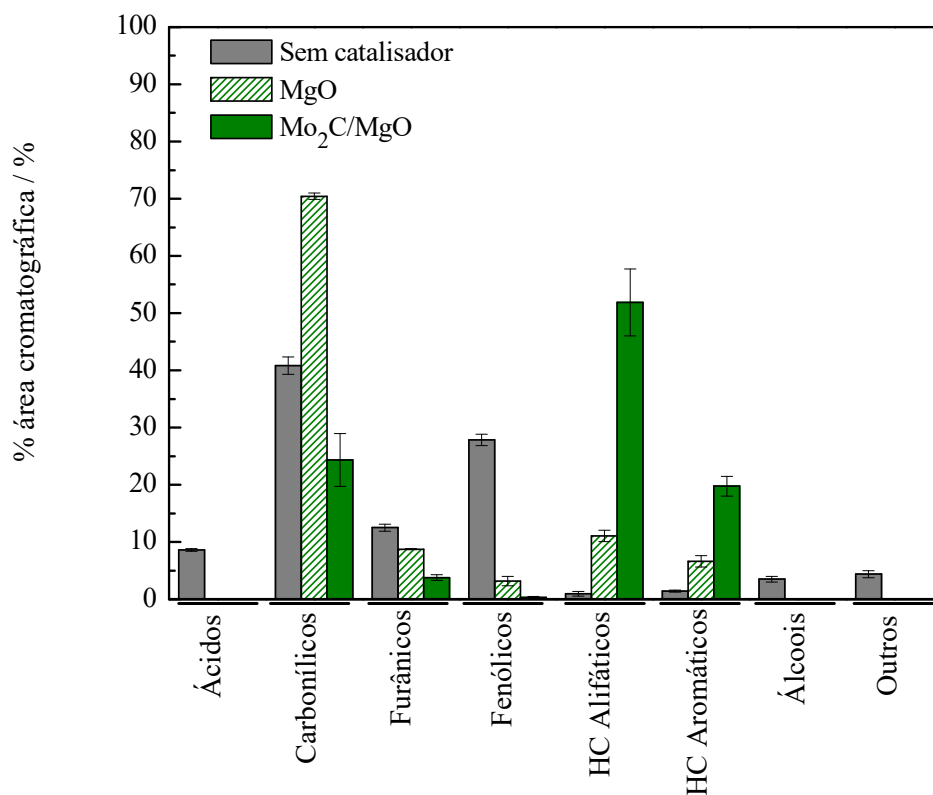


Figura 4.15. Distribuição de produtos obtida na hidropirólise não-catalítica e catalítica da biomassa, empregando MgO e Mo₂C/MgO como catalisadores.

De maneira geral, sabe-se que os sítios ácidos de Brønsted favorecem principalmente as reações de desidratação de moléculas orgânicas oxigenadas, sendo o oxigênio eliminado sob a forma de H_2O o que pode levar à formação de hidrocarbonetos. Já, os sítios ácidos de Lewis podem favorecer as reações de craqueamento e aromatização. Por outro lado, os sítios básicos tendem a promover as reações de acoplamento C-C (*e.g.* condensação aldólica e cetonização) que conduzem ao aumento da cadeia carbônica sem favorecer a remoção do oxigênio. Comparando apenas os suportes puros, nota-se que a Al_2O_3 produziu uma maior porcentagem de hidrocarbonetos totais (77 %) e uma menor porcentagem de compostos carbonílicos (12 %), enquanto que o MgO apresentou comportamento contrário (18 % de hidrocarbonetos totais e 70 % de carbonílicos). Como esperado, a ZrO_2 exibiu porcentagens intermediárias desses mesmos compostos (52 % de hidrocarbonetos totais e 40 % de carbonílicos), visto que a zircônia apresentou, nos resultados de adsorção de NH_3 , uma acidez menor que a da alumina, porém maior que a da magnésia.

A Tabela 4.10 apresenta os principais compostos produzidos nas reações catalisadas pelos suportes (Al_2O_3 , ZrO_2 , MgO) e seus respectivos catalisadores. Como pode ser visto, todos os suportes produziram hidrocarbonetos, mas não foram capazes de eliminar totalmente os compostos carbonílicos e furânicos. Além disso, nota-se que espécies fenólicas permaneceram presentes, mas não em quantidades apreciáveis. Comparando os produtos formados na hidropirólise não-catalítica (Tabela 4.9) com os formados quando utilizou-se Al_2O_3 , ZrO_2 e MgO , observa-se que os óxidos promoveram a redução de todos os compostos derivados de guaiacol, restando somente os derivados de fenol, tais como metil-fenol e dimetil-fenol.

Tabela 4.10. Principais compostos produzidos nas reações de hidropirólise catalítica da biomassa, empregando Al₂O₃, Mo₂C/Al₂O₃, Pt/Al₂O₃, ZrO₂, Mo₂C/ZrO₂, MgO e Mo₂C/MgO como catalisadores.

Compostos	% Área cromatográfica / %						
	Al ₂ O ₃	Mo ₂ C/Al ₂ O ₃	Pt/Al ₂ O ₃	ZrO ₂	Mo ₂ C/ZrO ₂	MgO	Mo ₂ C/MgO
Ácidos							
Ácido acético	0	0	0	0	0	0	0
Outros	0	0	0	0	0	0	0
Carbonílicos							
Acetona	7.5	0	0	19.9	0	22.2	17.7
2-Butanona	1.6	0	0	9.4	0	10.2	3.5
Acetaldeído	0	0	0	0	0	4.3	0
Cetonas lineares ^a	0	0	0	1.4	0	8.9	0.3
Cetonas cíclicas ^b	0.8	0	0	7.3	0	20.8	0.7
Outros	0	0	0	0	0	4.1	
Furânicos							
Furfural	0	0	0	0	0	0	0
2(5H)Furanona	0	0	0	0	0	0	0
5-Metilfuranocarboxaldeído	0	0	0	0	0	0	0
Furano	13.5	0	0	2.9	0	5.7	0
2-Metilfurano	1.7	0	0	2.7	0	2.2	2.2
2,5-Dimetilfurano	0.6	0	0	0.4	0	0	1.3
Outros	1.8	0	0	0.7		0.9	
Fenólicos							
Fenol	0.2	0	0	0.3	0	0.7	0
Guaiacol	0	0	0	0	0	0	0
Derivados do guaiacol ^c	0	0	0	0	0	0	0
Metil-fenol	0.1	0	0	0.7	0	1.7	0.2
Dimetil-fenol	0	0		0.2	0	0.8	0
Outros	0	0	0	0	0	0	0
HC Alifáticos							
C3 (propano e propeno)	3.2	5.9	8.8	6.8	20.9	4.3	16.7
C4 (buteno)	6.9	14.9	25.6	5.4	14.4	4.5	9.4
C5	0	21.0	7.8	2.1	17.7	0	9.9
C6-C9	22.3	15.1	0	25.4	6.8	2.3	19.2
HC Aromáticos							
Benzeno	1.9	4.1	28.7	1.0	7.2	0.9	3.8
Tolueno	4.9	5.9	17.5	1.9	10.9	1.9	4.4
1 anel aromático ^d	28.4	26.2	6.7	15.6	18.2	3.8	11.2
2 anéis aromáticos ^e	2.9	6.9	4.9	0	3.9	0	0.7
Álcoois	0	0	0	0	0	0	0

^a 2,3-Butanediona; 2-Pentanona; 3-Hexanona / ^b Ciclopentanona; 2-Metil-ciclopentanona; 2-Ciclopenten-1-one; 2,3-Dimetil-2-Ciclopenten-1-ona / ^c Metil-guaiacol; Etil-guaiacol; Vinil-guaiacol; Propil-guaiacol; 3-(2-Propenil)-guaiacol; 4-(1-Propenil)-guaiacol / ^d Etilbenzeno; Xileno; Estireno; Dimetil-benzeno, Trimetil-benzeno; Indeno; Etil-metil-benzeno / ^e Naftaleno; Metil-naftaleno; Dimetil-naftaleno; Trimetil-naftaleno; Fluoreno

A incorporação do carbeto aos suportes promoveu o aumento da quantidade de hidrocarbonetos produzidos se confrontada com as obtidas pelos suportes puros, indicando que os sítios do Mo₂C foram ativos e desempenharam papel fundamental na hidredesoxigenação dos vapores. Comparativamente, observa-se que os catalisadores Mo₂C/Al₂O₃ e Mo₂C/ZrO₂ levaram à completa desoxigenação dos compostos orgânicos gerados na hidropirólise, o que resultou na formação de hidrocarbonetos (40 % e 60 % de

aromáticos e alifáticos, respectivamente, para ambas as amostras) com diferentes composições (Tabela 4.10).

O catalisador $\text{Mo}_2\text{C}/\text{ZrO}_2$ favoreceu a formação de benzeno e tolueno, correspondendo a metade do total de hidrocarbonetos aromáticos formados. Em contrapartida, esses dois compostos representaram apenas 1/4 do total para o catalisador $\text{Mo}_2\text{C}/\text{Al}_2\text{O}_3$. Dentre os hidrocarbonetos alifáticos, o catalisador $\text{Mo}_2\text{C}/\text{ZrO}_2$ conduziu a uma maior formação de compostos C3 (propano e propeno), representando 1/3 (20 %) do total de alifáticos gerados. Já o catalisador $\text{Mo}_2\text{C}/\text{Al}_2\text{O}_3$ promoveu a produção de compostos C5-C9 (36 %), conforme já mencionado.

A elevada quantidade hidrocarbonetos C3 formada quando o catalisador $\text{Mo}_2\text{C}/\text{ZrO}_2$ foi empregado pode estar relacionada à reação de hidrodesoxigenação da acetona presente nos vapores da hidropirólise. Além disso, o ácido acético pode ter sofrido a reação de cetonização o que levaria a uma maior formação de acetona, visto que a ZrO_2 já foi reportada como um dos melhores catalisadores para promover esta reação (PHAM *et al.*, 2013). Assim sendo, a acetona gerada nos sítios do suporte poderia ter sido convertida em mais propeno e propano.

Analisando a Figura 4.15, observa-se que o catalisador $\text{Mo}_2\text{C}/\text{MgO}$ não promoveu a remoção completa do oxigênio, tendo convertido apenas 35 % e 70 % dos compostos carbonílicos e furânicos, respectivamente, embora tenha eliminado os ácidos, álcoois e compostos fenólicos. Os compostos carbonílicos que permaneceram foram acetona (17 %) e 2-butanona (3,5 %), enquanto que os furânicos foram 2-metil-furano (2,2 %) e 2,5-dimetil-furano (1,3 %). Além disso, este catalisador gerou 72 % de hidrocarbonetos, sendo 51 % correspondente aos hidrocarbonetos alifáticos, valor que é menor do que o obtido com os catalisadores $\text{Mo}_2\text{C}/\text{Al}_2\text{O}_3$ e $\text{Mo}_2\text{C}/\text{ZrO}_2$. Dentre os alifáticos formados, os compostos C5-C9 aparecem em maior proporção (19 %). Já os compostos com um anel aromático diferente de benzeno e tolueno foram os mais produzidos (11 %) no grupo dos hidrocarbonetos aromáticos.

Comparando os resultados desta Tese com os de outros pesquisadores (Tabela 4.11), observa-se que os catalisadores $\text{Mo}_2\text{C}/\text{Al}_2\text{O}_3$ e $\text{Mo}_2\text{C}/\text{ZrO}_2$ apresentaram desempenho muito satisfatório no que tange o processo de desoxigenação. Os estudos reportados previamente na literatura empregaram suportes semelhantes ao do presente trabalho e as condições de temperatura e os valores de razão biomassa : catalisador utilizados foram muito próximos. Uma diferença se encontra no tipo de biomassa

empregada, por isso as composições obtidas para os experimentos realizados sem catalisador foram distintas. Porém, o grande diferencial entre os diversos estudos está no gás de arraste e de reação usado nos experimentos. Tanto GRAMS *et al.* (2015) quanto KAEWPENGKROW *et al.* (2014 a) conseguiram desoxigenar parcialmente os vapores da pirólise, mas porcentagens elevadas de compostos oxigenados permaneceram no produto final para todos os catalisadores empregados. Dessa maneira, os resultados apresentados nesta Tese mostram que a presença do H₂ tem um papel fundamental no beneficiamento dos vapores da pirólise.

Tabela 4.11. Comparação entre a distribuição de produtos obtida em diferentes trabalhos da literatura com os desta Tese.

Catalisador	Condições*	% Área cromatográfica / %			Referência
		Aromáticos	Alifáticos	Oxigenados	
Sem catalisador	He; 600 °C	15	11	50	GRAMS <i>et al.</i> , 2015
20%Ni/Al ₂ O ₃	1:5; He; 600 °C	6	59	32	GRAMS <i>et al.</i> , 2015
20%Ni/ZrO ₂	1:5; He; 600 °C	34	14	32	GRAMS <i>et al.</i> , 2015
20%Ni/MgO	1:5; He; 600 °C	21	41	34	GRAMS <i>et al.</i> , 2015
Sem catalisador	He, 600 °C	2	9	77	KAEWPENGKROW <i>et al.</i> , 2014 a
1%Pd-6%CeO ₂ /Al ₂ O ₃	1:10; He, 600 °C	18	42	10	KAEWPENGKROW <i>et al.</i> , 2014 a
1%Pd-6%CeO ₂ /ZrO ₂	1:10; He, 600 °C	5	57	18	KAEWPENGKROW <i>et al.</i> , 2014 a
1%Ru-6%CeO ₂ /Al ₂ O ₃	1:10; He, 600 °C	3	20	57	KAEWPENGKROW <i>et al.</i> , 2014 a
1%Ru-6%CeO ₂ /ZrO ₂	1:10; He, 600 °C	0	40	40	KAEWPENGKROW <i>et al.</i> , 2014 a
Sem catalisador	H ₂ , 500 °C	2	1	93	Esta Tese
20%Mo ₂ C/Al ₂ O ₃	1:6; H ₂ , 500 °C	40	60	0	Esta Tese
20%Mo ₂ C/ZrO ₂	1:6; H ₂ , 500 °C	40	60	0	Esta Tese
20%Mo ₂ C/MgO	1:6; H ₂ , 500 °C	19	51	30	Esta Tese

* razão biomassa : catalisador; gás de arraste e reação; temperatura de pirólise e reação.

A química por detrás das reações que ocorrem durante a hidropirólise é muito complexa e muda de acordo com a natureza da biomassa empregada. Diversos fatores influenciam a miríade de reações que ocorrem simultaneamente, tais como a formação de moléculas altamente reativas, a ocorrência de reações paralelas e em série, dentre outros. Contudo, se os compostos formados são agrupados em famílias, é possível dar-se uma explicação para o papel das espécies carbídicas. Por exemplo, muitos trabalhos da literatura (STELLWAGEN *et al.*, 2015; GOSSELINK *et al.*, 2013; HOLLAK *et al.*, 2013; SOUSA *et al.*, 2012) demonstraram que quando os carbeto de molibdênio e tungstênio são usados como catalisadores na reação de hidrodesoxigenação de ácidos carboxílicos, ocorre a hidrogenação do grupamento carboxílico, contrariamente ao que ocorre para os metais nobres que promovem reações de decarbonilação e descarboxilação. Os resultados obtidos nesta Tese demonstraram que o carbeto de molibdênio é realmente capaz de desoxigenar esses ácidos, porém não foi possível identificar em quais produtos eles foram transformados dada a diversidade de moléculas presente nos vapores.

Assim como nesses trabalhos que investigaram o papel do carbeto de molibdênio na reação de HDO de ácidos carboxílicos, muitos outros estudos, que empregaram diferentes moléculas modelos (tais como: acetona (SULLIVAN E BHAN *et al.*, 2016; REN *et al.*, 2013), benzofurano (DHANDAPANI *et al.*, 1998), fenol, guaiacol, anisol (CHEN *et al.*, 2016; MORTENSEN *et al.*, 2015; MA *et al.*, 2015), dentre outros), mostraram que o carbeto possui alto poder de desoxigenação.

Dessa maneira, estudos fundamentais empregando moléculas modelo mostram-se necessários com a finalidade de tentar compreender completamente o papel da fase carbídica e do suporte na rede de reações envolvidas. Tendo isto em vista e observando novamente a Tabela 4.8, nota-se que um grande número de compostos contendo o grupamento carbonila foi produzido na hidropirólise não-catalítica, dentre os quais se destaca a acetona. Por este motivo, a reação de hidrodesoxigenação desta molécula foi escolhida como escopo de um estudo mais aprofundado, tendo como objetivo investigar as rotas reacionais envolvidas quando se emprega Mo₂C como catalisador.

4.3.2. Reação de hidrodesoxigenação da acetona

4.3.2.1. Determinação do erro experimental

De modo a se determinar o erro experimental associado ao procedimento de avaliação catalítica, realizou-se a reação de hidrodesoxigenação da acetona em triplicata utilizando-se o Mo_2C mássico, sintetizado *in situ*, como catalisador. Os testes foram conduzidos empregando-se as seguintes condições de reação: temperatura de 200 °C, pressão de 1 atm e tempo de contato (W/F_{a0}) de 0,15 h. Os resultados de conversão de acetona para os três experimentos em função do tempo de reação são apresentados na Tabela 4.12.

Tabela 4.12. Conversão de acetona em função do tempo de reação para os experimentos realizados em triplicata ($T = 200\text{ °C}$, $P = 1\text{ atm}$ e $W/F_{a0} = 0,15\text{ h}$).

Tempo de reação (h)	Conversão / %		
	Exp #1	Exp #2	Exp #3
0,08	58,28	59,57	56,70
1,34	48,74	47,63	45,81
2,60	45,37	45,94	44,92
3,86	45,96	45,68	43,47
5,12	45,81	45,65	43,95
6,38	44,65	45,46	43,32

O erro experimental foi calculado a partir da distribuição t-Student para o nível de incerteza de 5 %, conforme explicado na seção 3.2.4.7. A Tabela 4.13 apresenta os valores de conversão média (\bar{x}), variância amostral (s_x^2), desvio padrão amostral (s_x) e erro experimental obtidos para cada tempo de amostragem.

Diferentemente dos testes de hidropirólise em que os experimentos foram realizados em bateladas de 2 h empregando pequenas quantidades de catalisador e biomassa, a determinação do erro experimental para cada condição estudada na reação de HDO da acetona requereria muito mais recursos e tempo. Dessa maneira, investigou-se a viabilidade de aplicar o erro obtido na triplicata a todos os experimentos. Para isso, o teste

F de Fisher foi efetuado com o objetivo de averiguar se as variâncias calculadas para cada tempo de amostragem podiam ser consideradas iguais.

Tabela 4.13. Estimadores e tratamento estatístico para cada amostragem.

Tempo de reação (h)	\bar{x}	s_x^2	s_x	erro
0,08	58,19	2,07	1,44	3,57
1,34	47,39	2,19	1,48	3,67
2,60	45,41	0,26	0,51	1,26
3,86	45,04	1,87	1,37	3,40
5,12	45,14	1,07	1,03	2,56
6,38	44,48	1,16	1,08	2,68

A Tabela 4.14 apresenta os valores de F calculados para cada par de variância com base nos critérios mencionados na seção 3.2.4.7.

Tabela 4.14. Valores de F calculados para cada par de variância.

$s_y^2 \backslash s_x^2$		2,07	2,19	0,26	1,87	1,07	1,16
2,07		1,0000	1,0568	0,1247	0,9038	0,5148	0,5615
2,19		0,9463	1,0000	0,1180	0,8553	0,4872	0,5313
0,26		8,0187	8,4742	1,0000	7,2476	4,1284	4,5024
1,87		1,1064	1,1692	0,1380	1,0000	0,5696	0,6212
1,07		1,9423	2,0526	0,2422	1,7555	1,0000	1,0906
1,16		1,7810	1,8822	0,2221	1,6097	0,9169	1,0000

Como pode ser visto, os valores da Tabela 4.14 localizam-se dentro do intervalo de F definido ($0,053 < F < 19,000$) e, por este motivo, admite-se que as variâncias obtidas são iguais ao nível de confiança de 95 %. Dessa maneira, o erro experimental foi considerado constante para todos os experimentos ao longo do tempo, sendo exprimido pelo erro experimental médio, $\bar{\epsilon}$:

$$\bar{\epsilon} = 3 \%$$

4.3.2.2. Determinação da temperatura de reação

Com o objetivo de investigar a influência da temperatura de reação sobre a atividade catalítica, testes conduzidos a 200, 350 e 500 °C foram realizados a pressão atmosférica empregando Mo₂C mássico como catalisador. O limite inferior do intervalo de temperatura investigado foi escolhido de acordo com alguns dos estudos reportados na literatura relacionados à reação de HDO da acetona (SULLIVAN E BHAN, 2016; REN *et al.*, 2013; BEJ E THOMPSON, 2004), enquanto que o limite superior foi selecionado com base nos experimentos de hidropirólise, visto que o leito catalítico foi mantido isotérmico a 500 °C. Já a temperatura de 350 °C foi escolhida por ser o valor intermediário.

Previamente aos experimentos com o Mo₂C mássico, testes em branco com o carbeto de silício (material de preenchimento do reator) foram realizados visando a verificação da extensão do efeito térmico sobre a reatividade da acetona. A Figura 4.16 apresenta os resultados de conversão de acetona obtidos em diferentes temperaturas para os testes em branco com SiC realizados durante 24 h de reação.

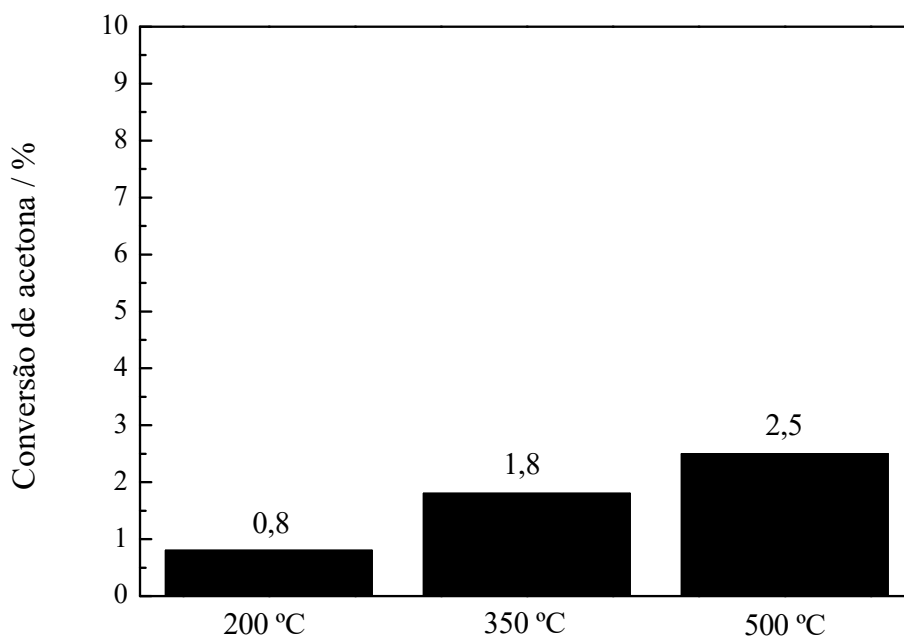


Figura 4.16. Conversão de acetona em função da temperatura de reação para os testes com SiC ($t = 24$ h, $P = 1$ atm e $W/F_{a0} = 0,15$ h).

Como pode ser observado nas temperaturas de reação avaliadas, a reatividade da acetona em fase gasosa é pouco significativa, já que o maior valor de conversão alcançado (2,5 %) é menor do que o erro experimental.

A Figura 4.17 apresenta a distribuição de produtos formados e detectados nos testes em branco com SiC realizados a diferentes temperaturas. A 200 °C, observa-se que o óxido de mesitila foi o único produto formado, sendo proveniente da condensação de duas moléculas de acetona, conforme o esquema reacional mostrado na Figura 2.6.

O aumento da temperatura de reação conduziu a mudanças na distribuição de produtos. A 350 °C, além do óxido de mesitila, verificou-se a formação de isopropanol, MIBK (4-metil-2-pentanona) e isoforona. O isopropanol e o MIBK podem ser formados pela hidrogenação em fase gasosa da acetona e do óxido de mesitila, respectivamente. Já a isoforona pode ter sido formada por ciclização da forona (não detectada nos experimentos) que, por sua vez, é formada pela condensação entre uma molécula de acetona e outra de óxido de mesitila.

Já a 500 °C, além do óxido de mesitila, do isopropanol, do MIBK e da isoforona, três novos produtos foram formados em pequenas quantidades: propeno, isobuteno e mesitileno, sendo o primeiro obtido em maior proporção. Como a reação recebeu mais energia nesta temperatura, o isopropanol pode ter sido desidratado a propeno. Um outro produto formado foi o mesitileno que é derivado da reação de auto-condensação de um isômero linear da forona. Consequentemente, isto explica a diminuição na produção do isopropanol e da isoforona. Além disso, observa-se a formação de isobuteno. Segundo YANG e WU (2000), o intermediário diacetona álcool pode tanto ser convertido a óxido de mesitila, quanto ser craqueado a isobuteno e ácido acético. Contudo, não foi detectada a presença do ácido, sendo provável que este tenha sofrido reações de descarboxilação, decarbonilação e/ou hidrogenação, conforme reportado por SCHAIDLE *et al.* (2016).

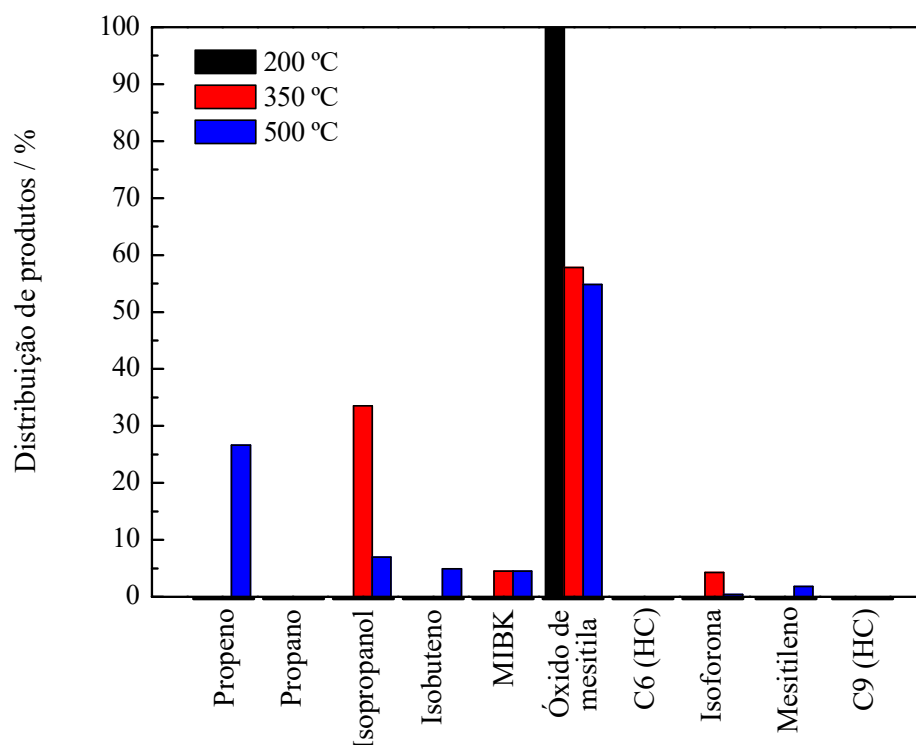


Figura 4.17. Distribuição de produtos obtida nos testes em branco com SiC realizados em diferentes temperaturas ($P = 1 \text{ atm}$ e $W/F_{a0} = 0,15 \text{ h}$).

A Figura 4.18 apresenta os resultados de conversão de acetona em função do tempo de reação obtidos em diferentes temperaturas para a amostra de Mo_2C mássico sintetizado *in situ*. Como pode ser visto, o catalisador apresentou perfil de desativação nas três temperaturas investigadas, porém com cinéticas diferentes. A 500 °C, o Mo_2C mássico desativou completamente após 4,5 h de reação, enquanto que, a 350 °C, o catalisador exibiu tendência de desativação parcial ao longo de 20 h, apresentando conversão inicial de 97 % e final de 55 %. Já a 200 °C, a conversão obtida no primeiro ponto experimental foi de 58 %, porém a sua estabilização ocorreu após 2 h de reação em um valor em torno de 45 %.

Tendo em vista que a aquisição do primeiro ponto experimental após 5 minutos de reação levou em consideração o volume morto da unidade, pode-se dizer que a conversão mais elevada obtida no ponto inicial não está relacionada a diluição da carga reacional na atmosfera que preenchia o reator antes do começo da reação, ou seja, ocorreu efetivamente o fenômeno de desativação catalítica. Um aspecto importante que deve ser

comentado é o fato da conversão do primeiro ponto a 500 °C (82 %) ter sido menor do que a 350 °C (97 %). Este efeito observado pode estar relacionado à acentuada perda de atividade do catalisador durante reação realizada a 500 °C, tendo a desativação se iniciado antes dos 5 primeiros minutos de reação.

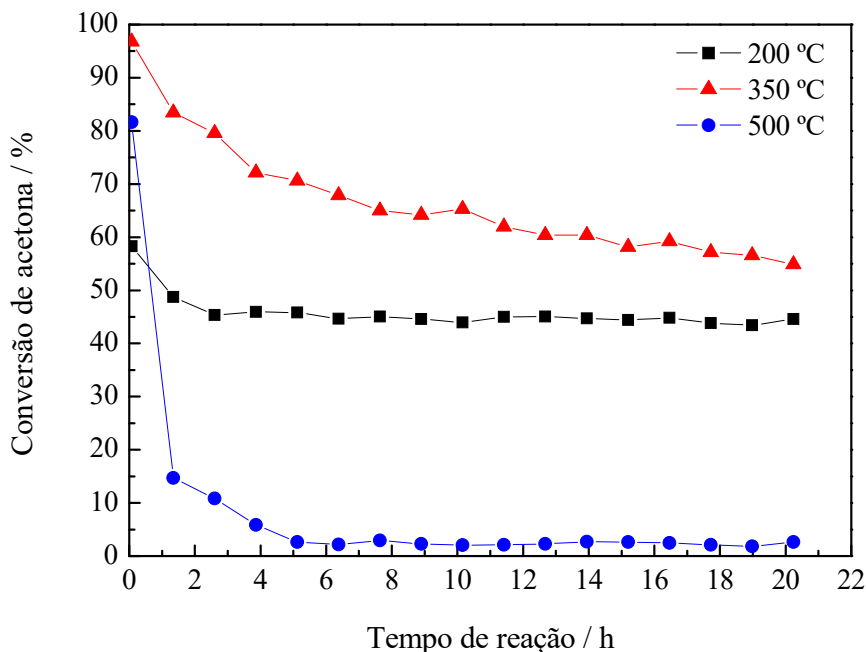


Figura 4.18. Conversão de acetona em função do tempo de reação em diferentes temperaturas para o catalisador Mo₂C mássico sintetizado *in situ* (P = 1 atm e W/F_{a0} = 0,15 h).

Conforme apresentado na seção 2.4.4, os trabalhos da literatura que empregaram o carbeto de molibdênio na reação de hidrodessoxigenação da acetona investigaram a amostra mássica sintetizada *ex situ*. Além disso, nos experimentos de hidropirólise, os catalisadores estudados foram também sintetizados *ex situ* devido às restrições operacionais do equipamento. Assim, para fins comparativos, os mesmos experimentos com acetona realizados para o Mo₂C mássico sintetizado *in situ* foram repetidos para o Mo₂C sintetizado *ex situ*. Neste caso, após o TPC, o catalisador foi passivado e, em seguida, reativado na unidade de reação sob uma corrente de H₂ puro a 500 °C. A Figura 4.19 apresenta os resultados de conversão de acetona em função do tempo de reação obtidos em diferentes temperaturas para a amostra de Mo₂C mássico sintetizado *ex situ*.

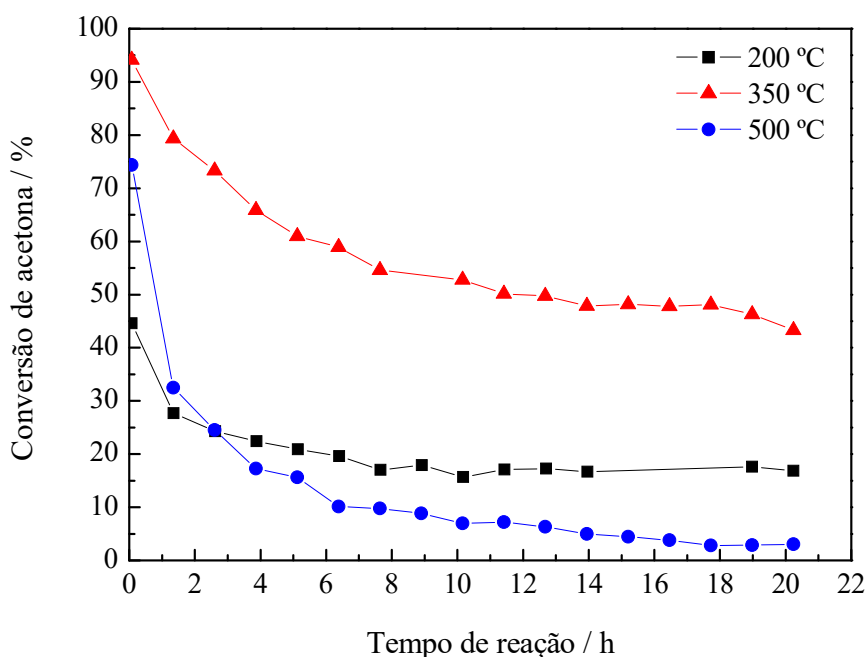


Figura 4.19. Conversão de acetona em função do tempo de reação em diferentes temperaturas para o catalisador Mo₂C mássico sintetizado *in situ* (P = 1 atm e W/F_{a0} = 0,15 h).

É possível observar na Figura 4.19 que os perfis de conversão apresentados pelo catalisador Mo₂C sintetizado *ex situ* nas três temperaturas investigadas foram parecidos com os da amostra sintetizada *in situ*, porém os valores obtidos para o primeiro ponto foram mais baixos em todas as temperaturas avaliadas.

É nítido que o fenômeno de desativação ocorreu para as amostras de Mo₂C sintetizadas *in situ* e *ex situ*. BEJ E THOMPSON (2004) também observaram a perda de atividade do Mo₂C mássico na reação de hidrogenação/condensação da acetona. As hipóteses que podem explicar tal fenômeno são a oxidação da fase ativa pela água formada e/ou a deposição de carbono sobre a fase ativa, hipóteses estas que serão discutidas nas próximas seções.

Com base nos resultados apresentados, a temperatura de reação escolhida foi de 200 °C em razão da conversão ter se mantido estável ao longo das 20 h de reação, embora o catalisador tenha sofrido uma leve desativação inicial. Apesar do beneficiamento catalítico dos vapores da hidropirólise ter sido conduzido a 500 °C e do mesmo ter despertado o interesse no estudo da reação de hidrodesoxigenação da acetona, não foi

possível avaliar nos experimentos realizados a desativação do Mo₂C mássico, visto que o equipamento Py-GC/MS foi operado em modo batelada.

Para a seleção do método de síntese do carbeto de molibdênio, é importante que se analise também a distribuição de produtos obtida para as amostras sintetizadas *in situ* e *ex situ*. A Figura 4.20 apresenta estes resultados para a temperatura de reação de 200 °C.

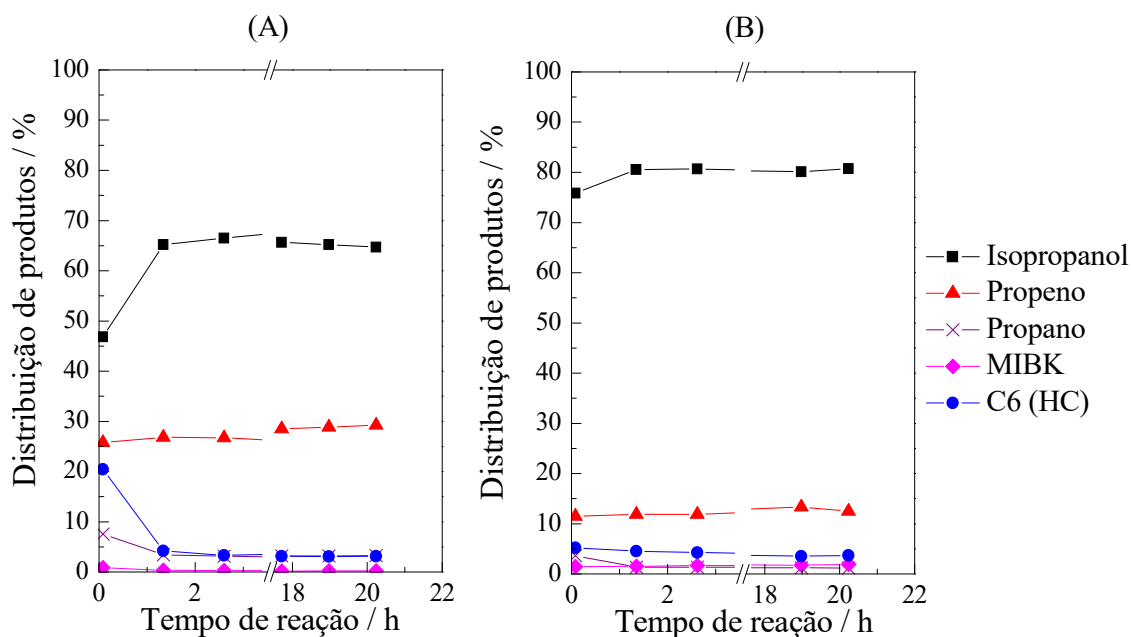


Figura 4.20. Distribuição de produtos em função do tempo de reação obtida para o catalisador Mo₂C mássico sintetizado *in situ* (A) e *ex situ* (B) (T = 200 °C, P = 1 atm e W/F_{a0} = 0,15 h).

Observa-se na Figura 4.20 que a distribuição de produtos do primeiro ponto obtido em 5 minutos de reação foi diferente da obtida ao longo do período entre 1 e 20 h para ambas as amostras. Assim como a conversão, a distribuição também se manteve estável neste intervalo de tempo. Dessa maneira, as propriedades catalíticas aos 5 minutos de reação serão consideradas como sendo as propriedades iniciais do catalisador fresco.

Como pode ser notado na isoconversão de 45 % (Tabela 4.15), o Mo₂C sintetizado *ex situ* produziu mais isopropanol do que a amostra sintetizada *in situ*. Por sua vez, o catalisador que teve a sua síntese realizada na própria unidade reacional favoreceu a formação de propeno e, conseqüentemente, propano, sendo o primeiro composto derivado da reação de desidratação do isopropanol. Este resultado está de acordo com o trabalho

de SULLIVAN E BHAN (2016) onde foi demonstrado que o tratamento de reativação com H_2 do Mo_2C passivado influencia a reatividade do catalisador, fazendo com que a taxa da reação de desidratação diminua devido ao decréscimo da densidade de sítios ácidos de Brønsted nos carbetos.

Tabela 4.15. Comparação da distribuição de produtos obtida para os catalisadores Mo_2C mássico sintetizado *in situ* e *ex situ* na isoconversão de 45 % ($T = 200\text{ }^{\circ}C$, $P = 1\text{ atm}$ e $W/F_{a0} = 0,15\text{ h}$).

Produtos	Catalisador	
	$Mo_2C\text{ in situ}$	$Mo_2C\text{ ex situ}$
Isopropanol	66,2	76,8
Propeno	26,6	11,2
Propano	3,5	3,6
MIBK	3,3	2,7
C6 (HC)	4,0	5,3

Além disso, é válido ressaltar a formação de hidrocarbonetos C6 (tais como: 2-metil-pentano, 2-metil-1-penteno, 2-metil-2-penteno, 2-metil-1,3-pentadieno e 4-metil-1,3-pentadieno). Estes compostos são provenientes das reações de hidrogenação óxido de mesitila e do MIBK. Entretanto, não foi observado traços desta primeira molécula na condição experimental estudada.

Tendo em vista os resultados de conversão e distribuição de produtos, optou-se pela síntese *in situ* da fase carbídica, visto que o catalisador mássico obtido demonstrou ser mais ativo e seletivo aos hidrocarbonetos. Assim sendo, todos os resultados apresentados a partir deste momento estarão relacionados aos catalisadores sintetizados *in situ*.

4.3.2.3. Influência da variação do tempo de contato (W/F_{a0})

A influência da variação do tempo de contato (W/F_{a0}) foi estudada com a finalidade de se determinar os intermediários de reação e, consequentemente, as rotas

reacionais para os catalisadores suportados e não-suportado. As reações, realizadas a 200 °C e 1 atm, foram conduzidas em tempos de contato de 0,025, 0,05, 0,10, 0,15 e 0,20 h.

4.3.2.3.1. Teste em branco com os suportes

Os testes em branco com os suportes puros foram realizados visando a verificação de suas contribuições sobre os valores de conversão obtidos para os catalisadores suportados. Os experimentos foram conduzidos na condição mais extrema de tempo de contato ($W/F_{a0} = 0,20$ h), pois, assim, a conversão obtida seria a maior possível dentro do intervalo de W/F_{a0} estudado. A Figura 4.21 apresenta os resultados de conversão de acetona em função do tempo de contato para os suportes Al_2O_3 , ZrO_2 e MgO .

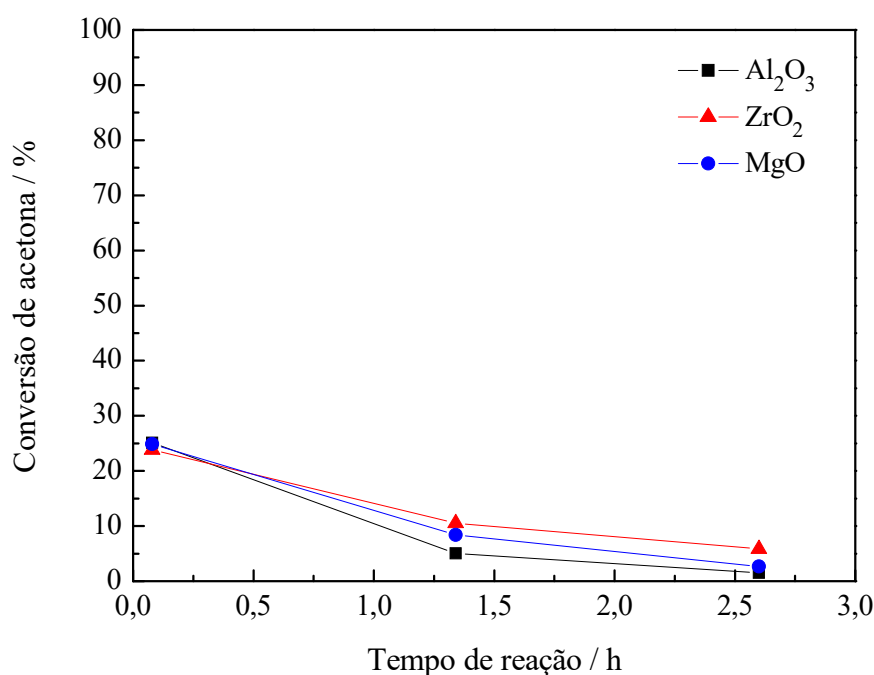


Figura 4.21. Conversão de acetona em função do tempo de reação para os suportes Al_2O_3 , ZrO_2 e MgO ($T = 200$ °C, $P = 1$ atm e $W/F_{a0} = 0,20$ h).

Conforme observado na Figura 4.21, as conversões obtidas em 5 minutos de reação para os 3 suportes foram iguais, em torno de 25 %. Contudo, os valores diminuíram

ao longo do tempo até atingir conversões abaixo de 5 % após 2,5 h de reação. É importante salientar que a conversão do teste em branco com SiC foi de 0,8 % ao longo de 24 h de reação (Figura 4.16), indicando que os suportes efetivamente apresentam atividade.

A distribuição de produtos obtida em 5 minutos de reação para cada um dos suportes é apresentada na Tabela 4.16 e mostra que os compostos produzidos foram óxido de mesitila, mesitileno e isoforona. Conforme mencionado, o óxido de mesitila e a isoforona são derivados da reação de condensação da acetona (Figura 2.6). Já o mesitileno é proveniente da reação de auto-condensação de um isômero linear da forona.

Nota-se na Tabela 4.16 que todos os suportes produziram óxido de mesitila. Como visto no teste em branco, este composto é inclusive formado somente pelo efeito térmico. Já o mesitileno e a isoforona apresentaram distribuições bastante distintas para os diferentes suportes.

BEJ E THOMPSOM (2004) investigaram a reação de condensação da acetona empregando MgO e a zeólita USY como catalisadores. Segundo os autores, os sítios ácidos da zeólita favoreceram a conversão do óxido de mesitila a mesitileno, enquanto que os sítios básicos do MgO favoreceram a transformação do óxido de mesitila em isoforona. Assim sendo, os resultados obtidos para os suportes Al₂O₃, ZrO₂ e MgO estão de acordo com as conclusões de BEJ E THOMPSOM (2004). A análise dos resultados de adsorção de NH₃ mostrou que a acidez obtida para os suportes seguiu a ordem: Al₂O₃ > ZrO₂ > MgO. Isto explica o fato da Al₂O₃ ter produzido uma maior quantidade de mesitileno do que a ZrO₂ e do MgO ter formado apenas isoforona além do óxido de mesitila.

Tabela 4.16. Distribuição de produtos obtida em 5 minutos de reação para os suportes Al₂O₃, ZrO₂ e MgO (T = 200 °C, P = 1 atm e W/F_{a0} = 0,20 h).

Amostras	Distribuição dos produtos formados (%)		
	Óxido de mesitila	Mesitileno	Isoforona
Al ₂ O ₃	48,98	42,27	8,75
ZrO ₂	85,06	3,97	10,97
MgO	79,60	0	20,40

Dessa maneira, é evidente que os suportes apresentaram uma atividade inicial elevada, mas que desativaram ao longo do tempo. Já a distribuição de produtos obtida para os suportes frescos mostrou que esses materiais foram seletivos a apenas 3 compostos, todos oriundos da reação de condensação da acetona, não sendo observado produtos da reação de hidrogenação.

4.3.2.3.2. Conversão de acetona para os catalisadores à base de Mo_2C

As conversões de acetona obtidas em diferentes tempos de contato para o Mo_2C mássico são exibidas na Figura 4.22. Como era esperado, o aumento do tempo de contato conduziu ao aumento da conversão de acetona. Observa-se que o catalisador sofreu uma rápida desativação parcial inicialmente, porém a conversão se estabilizou após 2 h de reação para todos os W/F_{a0} investigados. O experimento conduzido sob um tempo de contato de 0,20 h foi o que apresentou maior perda de atividade catalítica entre o ponto inicial adquirido em 5 min de reação e o final obtido após 20 h de teste, tendo os valores de conversão variado de 68 % para 48 %.

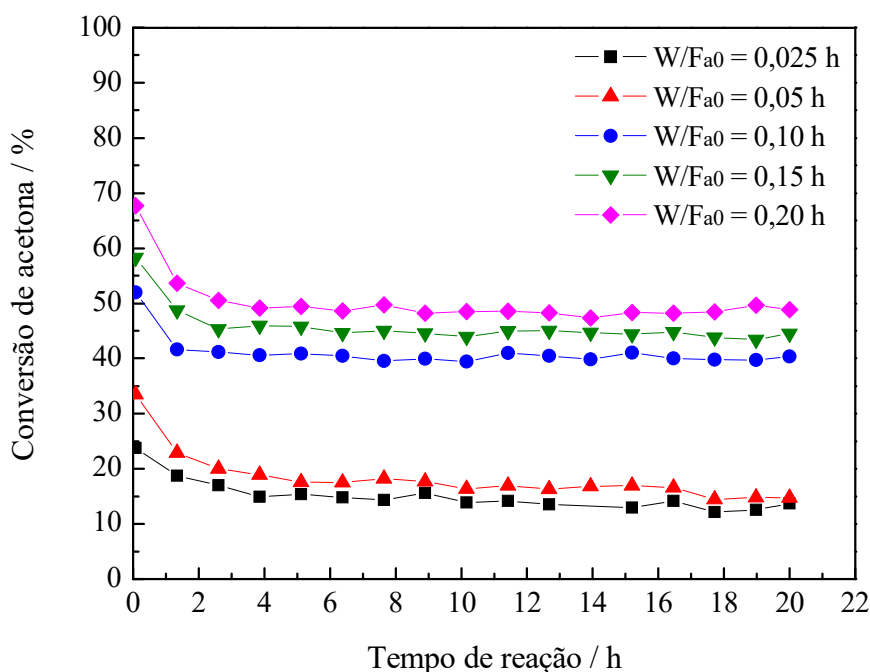


Figura 4.22. Conversão de acetona em função do tempo de reação em diferentes tempos de contato para o catalisador Mo_2C mássico ($T = 200\text{ }^{\circ}\text{C}$ e $P = 1\text{ atm}$).

Com relação aos catalisadores suportados, a Figura 4.23 apresenta os resultados de conversão de acetona em função do tempo de reação para os diferentes tempos de contato estudados. Assim como foi observado para o Mo_2C mássico, o aumento do tempo de contato levou ao aumento da conversão de acetona. Além disso, os catalisadores suportados também desativaram, porém a perda de atividade foi mais acentuada do que a verificada para a amostra mássica, indicando a clara participação do suporte na desativação dos catalisadores.

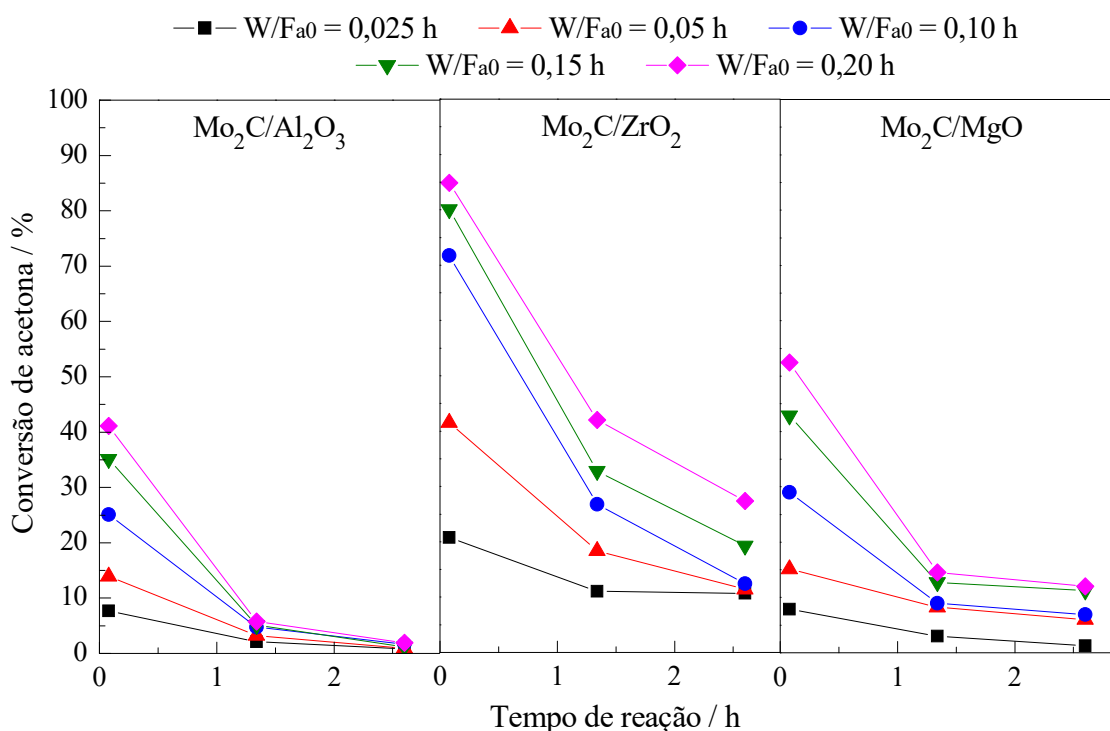


Figura 4.23. Conversão de acetona em função do tempo de reação em diferentes tempos de contato para os catalisadores $\text{Mo}_2\text{C}/\text{Al}_2\text{O}_3$, $\text{Mo}_2\text{C}/\text{ZrO}_2$ e $\text{Mo}_2\text{C}/\text{MgO}$ ($T = 200\text{ }^\circ\text{C}$ e $P = 1\text{ atm}$).

O catalisador $\text{Mo}_2\text{C}/\text{Al}_2\text{O}_3$ desativou completamente após 2,5 h de reação, atingindo conversões abaixo de 2 % para todos os W/F_{a0} investigados. Já os catalisadores $\text{Mo}_2\text{C}/\text{ZrO}_2$ e $\text{Mo}_2\text{C}/\text{MgO}$ perderam atividade, mas as conversões não se estabilizaram no transcorrer de 2,5 h de teste. Todos os valores obtidos no terceiro ponto experimental permaneceram acima de 10 % para a amostra $\text{Mo}_2\text{C}/\text{ZrO}_2$, enquanto que este mesmo fato foi constatado nos $W/F_{a0} = 0,15$ e $0,20$ h para a amostra $\text{Mo}_2\text{C}/\text{MgO}$. Por este motivo, um

teste de longa duração foi realizado, empregando o tempo de contato de 0,20 h, para cada um desses dois catalisadores, sendo os resultados obtidos apresentados na Figura 4.24. Dessa maneira, é possível notar que a conversão do catalisador $\text{Mo}_2\text{C}/\text{ZrO}_2$ se estabiliza em torno 20 % ao longo de 20 h de reação, enquanto que a amostra $\text{Mo}_2\text{C}/\text{MgO}$ desativa completamente após 8 h de teste.

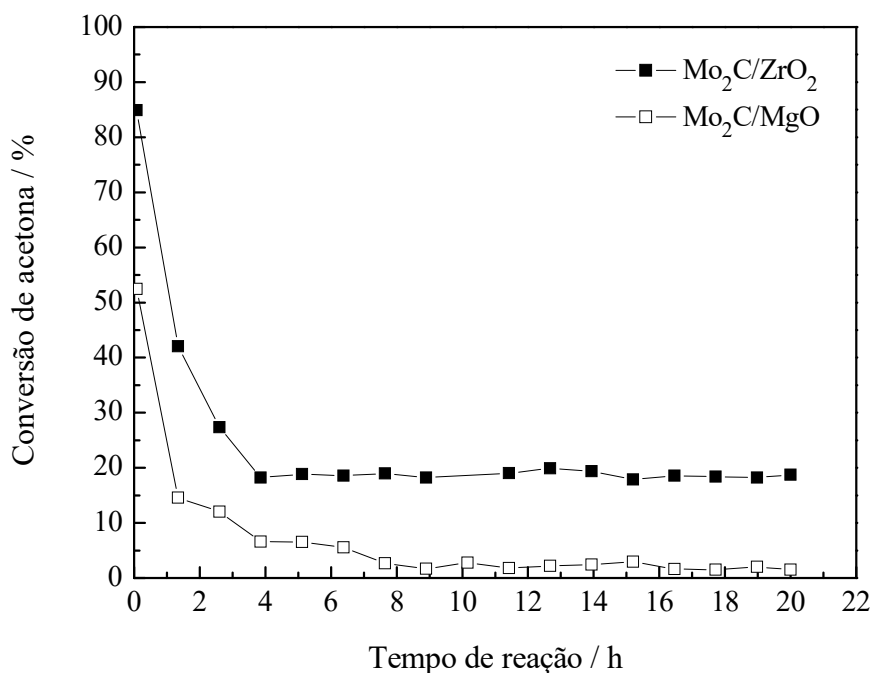


Figura 4.24. Conversão de acetona em função do tempo de reação obtida para o tempo de contato de 0,20 h para os catalisadores $\text{Mo}_2\text{C}/\text{ZrO}_2$ e $\text{Mo}_2\text{C}/\text{MgO}$ ($T = 200\text{ }^{\circ}\text{C}$ e $P = 1\text{ atm}$).

Ao se comparar, nos experimentos conduzidos em um tempo de contato de 0,20 h, as atividades dos catalisadores $\text{Mo}_2\text{C}/\text{Al}_2\text{O}_3$, $\text{Mo}_2\text{C}/\text{ZrO}_2$ e $\text{Mo}_2\text{C}/\text{MgO}$ com as de seus respectivos suportes (Figura 4.21), verifica-se que a presença do carbeto influenciou positivamente a atividade catalítica, sendo os valores de conversão alcançados superiores àqueles obtidos para os suportes puros.

A atividade dos quatro catalisadores investigados, considerando apenas o ponto inicial, seguiu a seguinte ordem: $\text{Mo}_2\text{C}/\text{ZrO}_2 > \text{Mo}_2\text{C} > \text{Mo}_2\text{C}/\text{MgO} > \text{Mo}_2\text{C}/\text{Al}_2\text{O}_3$. Entretanto, uma comparação mais precisa e correta é obtida a partir do cálculo do valor do TOF (*turnover frequency*) que representa a atividade por sítio catalítico.

O cálculo do TOF baseou-se nos dados experimentais de conversão inicial em função do tempo de contato (Figura 4.25). Conforme visto, os catalisadores desativaram ao longo do tempo de reação. Por este motivo, os resultados obtidos em 5 min de reação foram considerados como representativos da atividade inicial do catalisador.

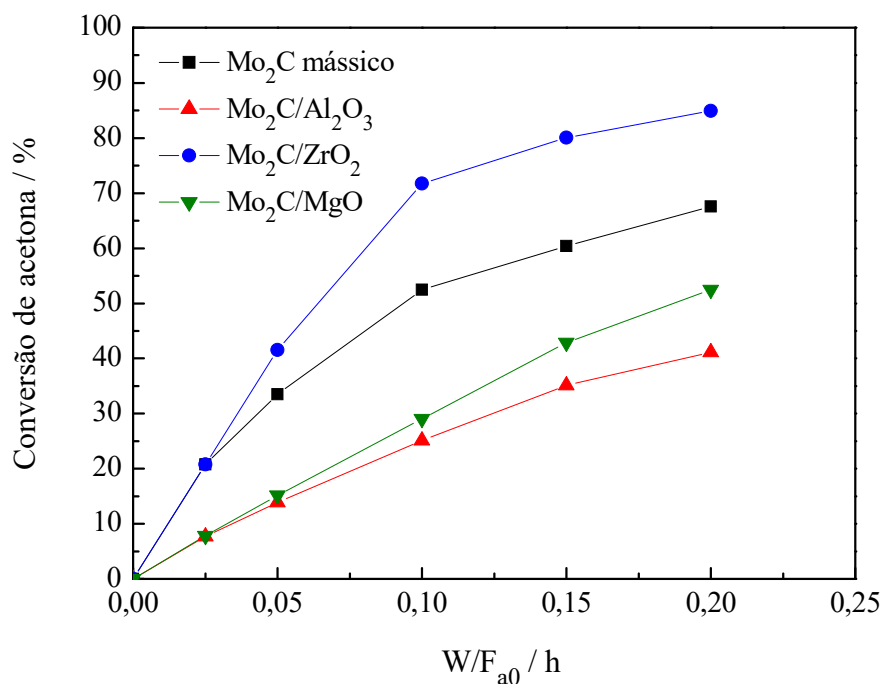


Figura 4.25. Conversão de acetona obtida após 5 minutos de reação em função do tempo de contato para os catalisadores Mo₂C, Mo₂C/Al₂O₃, Mo₂C/ZrO₂ e Mo₂C/MgO (T = 200 °C e P = 1 atm).

Os pontos experimentais (W/F_{a0}, X_a) foram ajustados por uma curva exponencial (Equação 4.2). A Tabela 4.17 apresenta os parâmetros das curvas (y₀, A e R₀) e os coeficientes de determinação (R²) obtidos para cada um dos catalisadores, enquanto que a Figura 4.26 exhibe graficamente o ajuste aos dados de conversão vs. W/F_{a0}.

$$y = y_0 + A e^{R_0 \cdot x} \quad \text{Equação 4.2}$$

Tabela 4.17. Parâmetros da curva exponencial ajustada aos dados experimentais de conversão de acetona obtido após 5 minutos de reação para cada um dos catalisadores estudados e seus respectivos coeficientes de determinação (R^2).

Amostra	Parâmetros			R^2
	y_0	A	R_0	
Mo ₂ C	72,28	-72,28	12,77	0,9988
Mo ₂ C/Al ₂ O ₃	68,69	-68,69	-4,63	0,9993
Mo ₂ C/ZrO ₂	96,62	-96,62	-11,74	0,9921
Mo ₂ C/MgO	142,44	-142,44	-2,32	0,9992

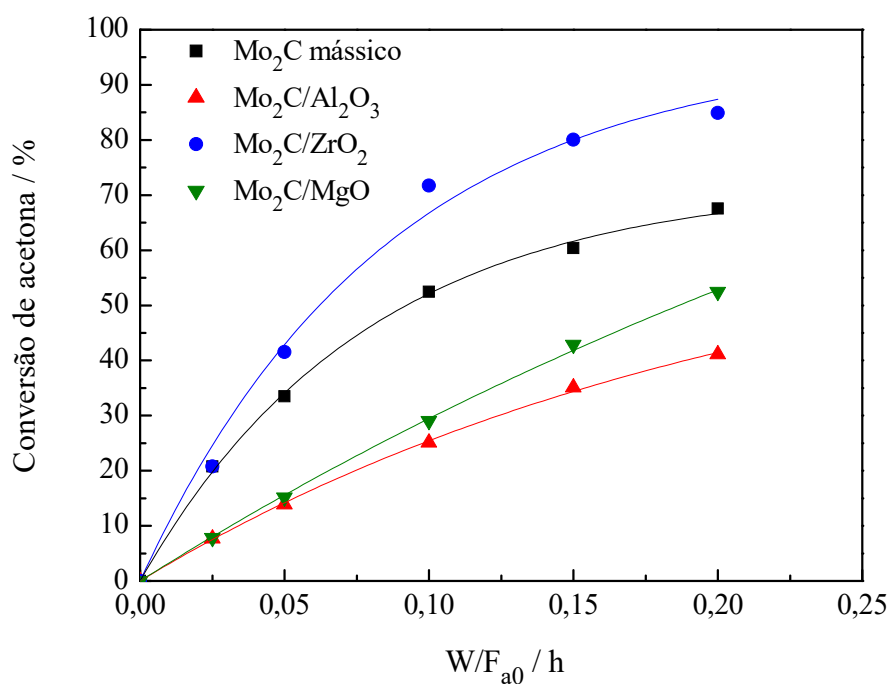


Figura 4.26. Ajuste exponencial aos pontos experimentais de conversão de acetona obtido após 5 minutos de reação em função do tempo de contato para os catalisadores Mo₂C, Mo₂C/Al₂O₃, Mo₂C/ZrO₂ e Mo₂C/MgO (T = 200 °C e P = 1 atm).

Sabe-se da literatura que para conversões baixas, a taxa de reação pode ser calculada por meio da equação de projeto de um reator diferencial (Equação 4.3),

independentemente de qual seja a ordem da reação (LEVENSPIEL, 1999). Dessa maneira, determinou-se a razão F_{a0}/W correspondente a conversão de 5 % empregando-se a curva exponencial obtida para cada um dos catalisadores. Por fim, o TOF foi calculado de acordo com a Equação 4.4, sendo os valores obtidos apresentados na Tabela 4.18.

$$-r_{acetona} = \frac{F_{a0} (\mu mol h^{-1})}{W (g_{cat})} X_a \quad \text{Equação 4.3}$$

Onde:

F_{a0} = vazão molar de acetona

W = massa de catalisador

X_a = conversão de acetona

$$TOF (h^{-1}) = \frac{-r_{acetona} (\mu mol g_{cat}^{-1} h^{-1})}{n_{CO \text{ quimissorvido}} (\mu mol g_{cat}^{-1})} \quad \text{Equação 4.4}$$

Onde:

$-r_{acetona}$ = taxa de reação

$n_{CO \text{ quimissorvido}}$ = quantidade de CO quimissorvido

Tabela 4.18. Valores de TOF para os catalisadores Mo_2C , Mo_2C/Al_2O_3 , Mo_2C/ZrO_2 e Mo_2C/MgO ($X_a = 5 \%$, $T = 200 \text{ } ^\circ C$ e $P = 1 \text{ atm}$).

Amostra	TOF (h^{-1})
Mo_2C	$2,48 \cdot 10^3$
Mo_2C/Al_2O_3	$0,30 \cdot 10^3$
Mo_2C/ZrO_2	$1,80 \cdot 10^3$
Mo_2C/MgO	$0,47 \cdot 10^3$

Como pode ser observado na Tabela 4.18 os valores de TOF mostram que o Mo_2C mássico e o Mo_2C/ZrO_2 apresentaram melhor desempenho, sendo seus valores uma ordem de grandeza superior aos dos catalisadores Mo_2C/Al_2O_3 e Mo_2C/MgO , o que

sugere que esses dois suportes (Al_2O_3 e MgO) influenciaram negativamente a atividade do Mo_2C .

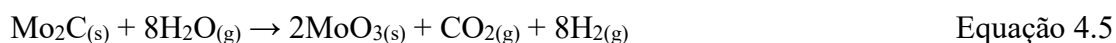
Uma outra questão que merece ser abordada é o fato de todos os catalisadores (Mo_2C , $\text{Mo}_2\text{C}/\text{Al}_2\text{O}_3$, $\text{Mo}_2\text{C}/\text{ZrO}_2$ e $\text{Mo}_2\text{C}/\text{MgO}$) terem desativado, mesmo que em diferentes intensidades. As causas da desativação serão investigadas e discutidas na seção que se segue.

4.3.2.3.3. Estudo da desativação catalítica

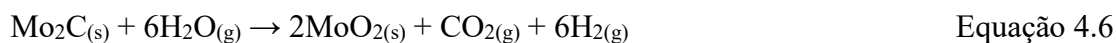
Duas hipóteses podem explicar o fenômeno de desativação observado:

- Oxidação da fase ativa;
- Deposição de carbono sobre a fase ativa.

A água é um dos subprodutos da reação de hidrodesoxigenação da acetona e sua presença na carga processada pode oxidar o Mo_2C . Entretanto, RUDDY *et al.* (2014) demonstraram que a oxidação do carbeto pela ação da H_2O só é termodinamicamente favorável em temperaturas superiores a $300\text{ }^\circ\text{C}$, conforme pode ser visto nas Equações 4.5 – 4.8. Como os experimentos desta Tese foram realizados a $200\text{ }^\circ\text{C}$, a desativação observada muito provavelmente não está associada à oxidação do carbeto.



$$\Delta G_{\text{rxn}, 300\text{ }^\circ\text{C}} = 179\text{ kJ mol}^{-1}$$



$$\Delta G_{\text{rxn}, 300\text{ }^\circ\text{C}} = -17\text{ kJ mol}^{-1}$$



$$\Delta G_{\text{rxn}, 300\text{ }^\circ\text{C}} = 197\text{ kJ mol}^{-1}$$



$$\Delta G_{\text{rxn}, 300\text{ }^\circ\text{C}} = 0,4\text{ kJ mol}^{-1}$$

A outra hipótese sugerida é que a desativação catalítica ocorra devido à deposição de carbono sobre a fase ativa. A formação de carbono polimérico é mais propícia de acontecer em sítios que apresentem a capacidade de promover reações de condensação e os quatro catalisadores carbídicos estudados demonstraram possuir este tipo de sítio.

Assim sendo, essa hipótese foi investigada empregando-se a técnica de espectroscopia Raman, pois, segundo a literatura (BELIN E EPRON, 2005), as bandas Raman em torno de 1300 cm^{-1} e 1600 cm^{-1} são características de materiais à base de carbono. A Figura 4.27 apresenta os espectros obtidos para o catalisador Mo_2C mássico pré-reação e para os catalisadores Mo_2C , $\text{Mo}_2\text{C}/\text{Al}_2\text{O}_3$, $\text{Mo}_2\text{C}/\text{ZrO}_2$ e $\text{Mo}_2\text{C}/\text{MgO}$ pós-reação.

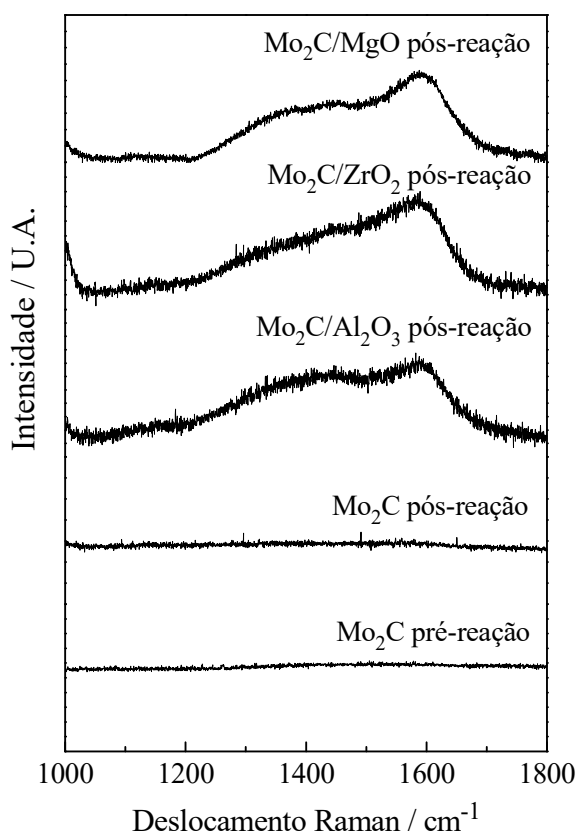


Figura 4.27. Espectros Raman do catalisador Mo_2C pré-reação e dos catalisadores Mo_2C , $\text{Mo}_2\text{C}/\text{Al}_2\text{O}_3$, $\text{Mo}_2\text{C}/\text{ZrO}_2$ e $\text{Mo}_2\text{C}/\text{MgO}$ pós-reação de hidrodesoxigenação da acetona a $200\text{ }^\circ\text{C}$.

Como pode ser visto na Figura 4.27, a energia de excitação do laser não gerou bandas na faixa entre 1000 e 1800 cm^{-1} para a amostra mássica analisada antes da reação,

indicando que o carbono do Mo₂C é “invisível” à técnica de Raman. Já a análise dos catalisadores pós-reação revela que as amostras suportadas apresentaram duas bandas não muito bem definida no intervalo entre 1300 cm⁻¹ e 1600 cm⁻¹.

Teoricamente, a banda localizada em torno de 1300 cm⁻¹ (banda D) corresponde às estruturas de carbono desordenadas (carbono amorfo), enquanto que a banda em torno de 1600 cm⁻¹ (banda G) é atribuída às estruturas ordenadas, sendo que posição exata de ambas depende da natureza do carbono analisado (BELIN E EPRON, 2005). Assim sendo, o aparecimento da banda larga (sem a definição precisa das bandas D e G) entre 1300 cm⁻¹ e 1600 cm⁻¹ nos espectros das amostras suportadas pós-reação pode estar associada a formação de carbono polimérico (FERRARI, 2007).

Por outro lado, o espectro do Mo₂C mássico pós-reação não apresentou bandas dentro do intervalo de deslocamento Raman investigado. É fato que o catalisador mássico sofreu desativação catalítica (Figura 4.22), porém a perda de atividade exibida por esta amostra foi menos acentuada do que a observada para os catalisadores suportados (Figura 4.23). Dessa maneira, a hipótese de deposição de carbono sobre a fase ativa não pode ser descartada como causa da leve desativação do Mo₂C mássico, pois a presença do material carbonoso pode não ter sido detectada pela técnica de Raman devido à pequena quantidade de carbono formada.

Para tentar provar que a suposição de deposição de carbono também é válida para o Mo₂C mássico, um teste de regeneração foi realizado. Este procedimento baseia-se na remoção do carbono polimérico superficial em temperaturas moderadas mediante o emprego de uma atmosfera oxidativa (O₂) ou redutora (H₂). Entretanto, como o carbetos oxida na presença de oxigênio, o uso da atmosfera oxidativa foi rejeitado. Assim sendo, o teste de regeneração catalítica foi realizado sob uma atmosfera redutora de H₂, sendo o carbono polimérico superficial eliminado sob a forma de CH₄. Contudo, a condição empregada neste procedimento poderia também levar à metanação do carbono carbídico.

Por este motivo, o Mo₂C mássico foi submetido a técnica de redução à temperatura programada (TPR) de modo a se determinar a temperatura em que ocorre o início da metanação do carbono carbídico. O experimento foi conduzido sob uma corrente de H₂ puro, sendo a amostra aquecida desde a temperatura ambiente até 700 °C (taxa de aquecimento de 2,5 °C min⁻¹). A Figura 4.28 apresenta os perfis de formação dos íons referentes ao metano (m/z = 15 e 16) durante tratamento com hidrogênio da amostra mássica.

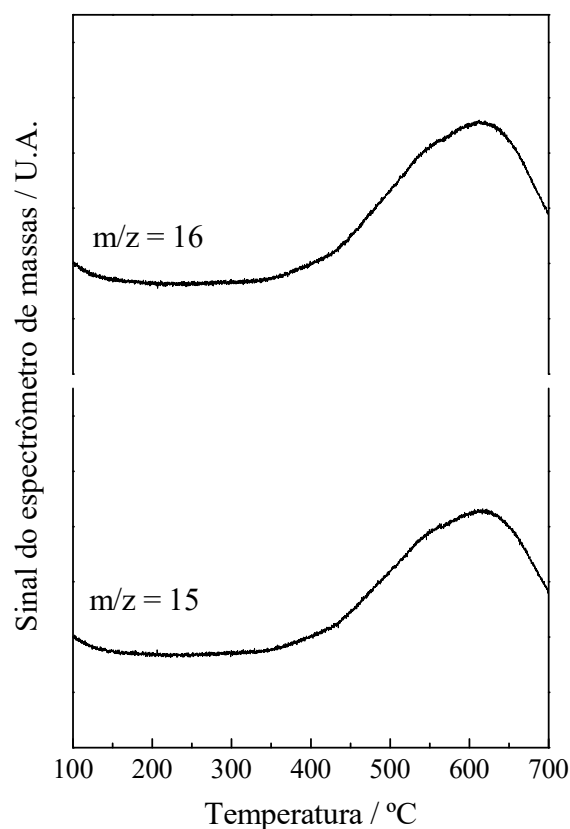


Figura 4.28. Perfis de formação dos íons referentes ao metano ($m/z = 15$ e 16) durante tratamento com hidrogênio da amostra Mo_2C mássica.

Observa-se na Figura 4.28 que o carbono carbídico começou a sofrer metanação a partir de 400 °C. Em vista disso, a regeneração do catalisador Mo_2C mássico foi conduzida a 380 °C por um período de 3 h.

O teste para determinar se as espécies de carbono adsorvidas foram realmente removidas da superfície do Mo_2C consistiu em realizar a reação de hidrodesoxigenação da acetona a 200 °C por um período 6 h. Em seguida, a corrente de carga reacional admitida no reator foi trocada por uma corrente de H_2 puro e a temperatura foi elevada de 200 °C para 380 °C. Após 3 h, o reator foi resfriado a 200 °C e, na sequência, a corrente de admissão foi trocada novamente para a carga reacional, realizando-se, assim, a reação com catalisador regenerado. Os resultados obtidos neste teste são apresentados na Figura 4.29.

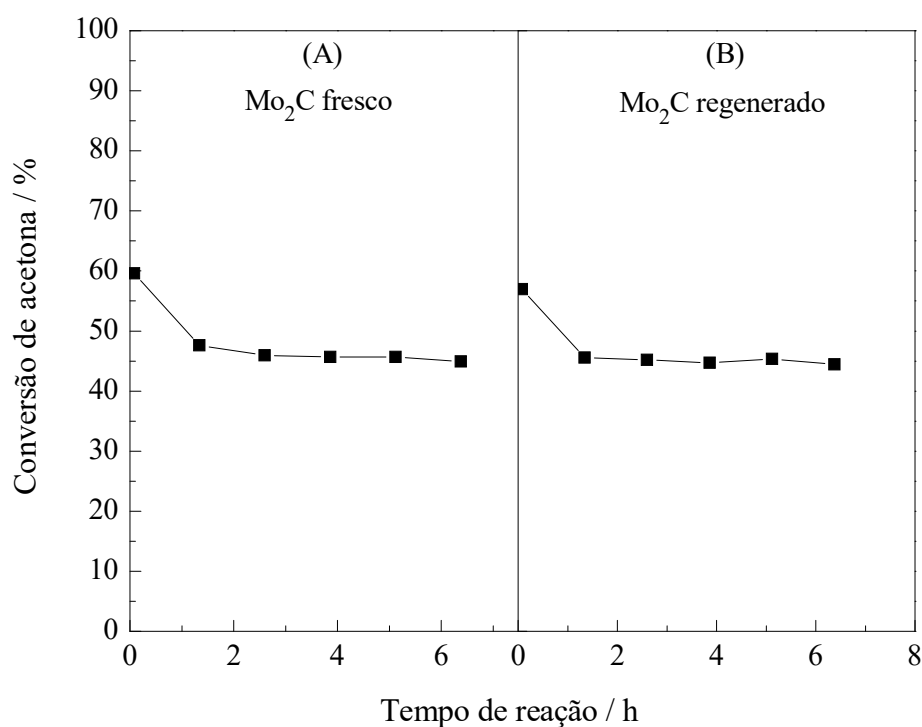


Figura 4.29. Conversão de acetona em função do tempo de reação obtida na reação de hidrodesoxigenação da acetona para o catalisador Mo₂C mássico fresco (A) e Mo₂C mássico regenerado (B) (T = 200 °C e P = 1 atm).

A Figura 4.29 mostra que a atividade inicial e o perfil de desativação obtidos para o catalisador regenerado foram semelhantes aos observados para o Mo₂C fresco. Isto indica que o processo de regeneração do catalisador foi eficaz, permitindo que a amostra recuperasse a conversão inicial após a remoção do carbono polimérico.

Esse resultado confirma que de fato há a formação de espécies de carbono sobre os sítios ativos dos catalisadores e que os mesmos podem ser regenerados, sendo este mesmo comportamento observado por MAI (2015) na reação de hidrogenação do ácido levulínico empregando carbeto suportado como catalisador.

De acordo com LEVENSPIEL (1999), a cinética de desativação para um catalisador sólido pode ser descrita por um modelo de Lei de Potência, no qual a taxa de desativação (dX/dt) se relaciona com a conversão das espécies (X) por meio de uma constante de desativação (k_D). Assim, o modelo cinético de ordem n pode ser expresso segundo a Equação 4.9:

$$-\frac{dX}{dt} = k_D (X - X_{est})^n \quad \text{Equação 4.9}$$

Onde: X_{est} é o valor em que a conversão se estabiliza após a desativação parcial.

Rearrmando e definindo os limites de integração, chega-se à Equação 4.10:

$$\int_{X_0}^X \frac{dX}{(X - X_{est})^n} = -k_D \int_0^t dt \quad \text{Equação 4.10}$$

O modelo foi avaliado para $n=0, 1$ e 2 , sendo o melhor ajuste (maior coeficiente de determinação, R^2) obtido para o modelo de ordem 1 . Dessa maneira, ao se integrar a Equação 4.10 para $n=1$, obtém-se a Equação 4.11.

$$\ln (X - X_{est}) = \ln (X_0 - X_{est}) - k_D dt \quad \text{Equação 4.11}$$

Os parâmetros k_D e X_0 calculados e os valores de R^2 obtidos para cada um dos catalisadores são apresentados na Tabela 4.19. O modelo de desativação de ordem 1 revela que conforme a conversão diminui a desativação também é reduzida, até atingir um patamar de estabilidade, o que está de acordo com os resultados experimentais obtidos. Além disso, os resultados apresentados na Tabela 4.19 mostram que o suporte influencia fortemente a desativação, fazendo com que os valores de k_D sejam maiores do que aquele obtido para a amostra mássica.

Tabela 4.19. Parâmetros e ajuste obtidos para o modelo de desativação de primeira ordem para os catalisadores Mo_2C , $\text{Mo}_2\text{C}/\text{Al}_2\text{O}_3$, $\text{Mo}_2\text{C}/\text{ZrO}_2$ e $\text{Mo}_2\text{C}/\text{MgO}$ ($W/F_{A0} = 0,20$ h, $T = 200$ °C e $P = 1$ atm).

Amostra	k_D (h^{-1})	X_0	R^2
Mo_2C	0,116	68,70	0,921
$\text{Mo}_2\text{C}/\text{Al}_2\text{O}_3$	1,505	50,40	0,976
$\text{Mo}_2\text{C}/\text{ZrO}_2$	0,877	89,98	0,992
$\text{Mo}_2\text{C}/\text{MgO}$	0,610	53,24	0,968

4.3.2.3.4. Distribuição de produtos para os catalisadores à base de Mo_2C

As distribuições de produtos em função do tempo de contato dos diferentes catalisadores foram determinadas com o intuito de se determinar as rotas reacionais envolvidas no HDO da acetona.

A Figura 4.30 apresenta a distribuição de produtos em função do tempo de reação para o catalisador Mo_2C mássico. Assim como foi observado nos resultados de conversão (Figura 4.22 e Figura 4.23), a distribuição sofreu modificações no transcorrer do teste catalítico. A maior diferença foi verificada no ponto inicial adquirido após 5 min de reação. Contudo, as quantidades dos compostos produzidos se estabilizaram depois de 2,5 h de teste. Os catalisadores $\text{Mo}_2\text{C}/\text{Al}_2\text{O}_3$, $\text{Mo}_2\text{C}/\text{ZrO}_2$ e $\text{Mo}_2\text{C}/\text{MgO}$ também apresentaram variações em suas distribuições de produtos ao longo do tempo de reação. Estes resultados podem ser observados no Apêndice F onde se encontram os gráficos de distribuição de produtos em função do tempo de reação obtidos nos diferentes tempos de contato estudados para os catalisadores mássico e suportados.

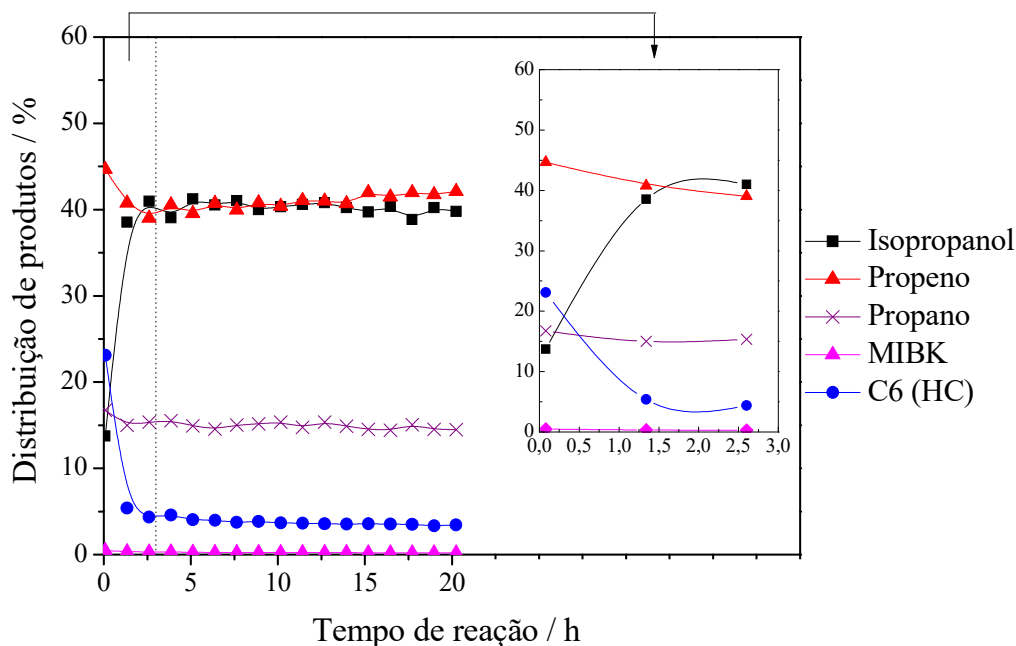


Figura 4.30. Distribuição de produtos em função do tempo de reação obtida no tempo de contato de 0,20 h para o catalisador Mo_2C mássico ($T = 200\text{ }^{\circ}\text{C}$ e $P = 1\text{ atm}$).

Tendo em vista a variação da distribuição de produtos ao longo do tempo, os resultados obtidos em 5 min de reação foram considerados relativos às propriedades iniciais dos catalisadores frescos e, por isso, foram usados na construção dos gráficos de distribuição de produtos em função da conversão de acetona. A seguir, uma análise individual dos resultados obtidos para cada um dos catalisadores será apresentada e, na sequência, uma discussão geral será realizada.

Mo₂C mássico:

A Figura 4.31 apresenta os resultados de distribuição de produtos em função da conversão de acetona para o catalisador Mo₂C mássico.

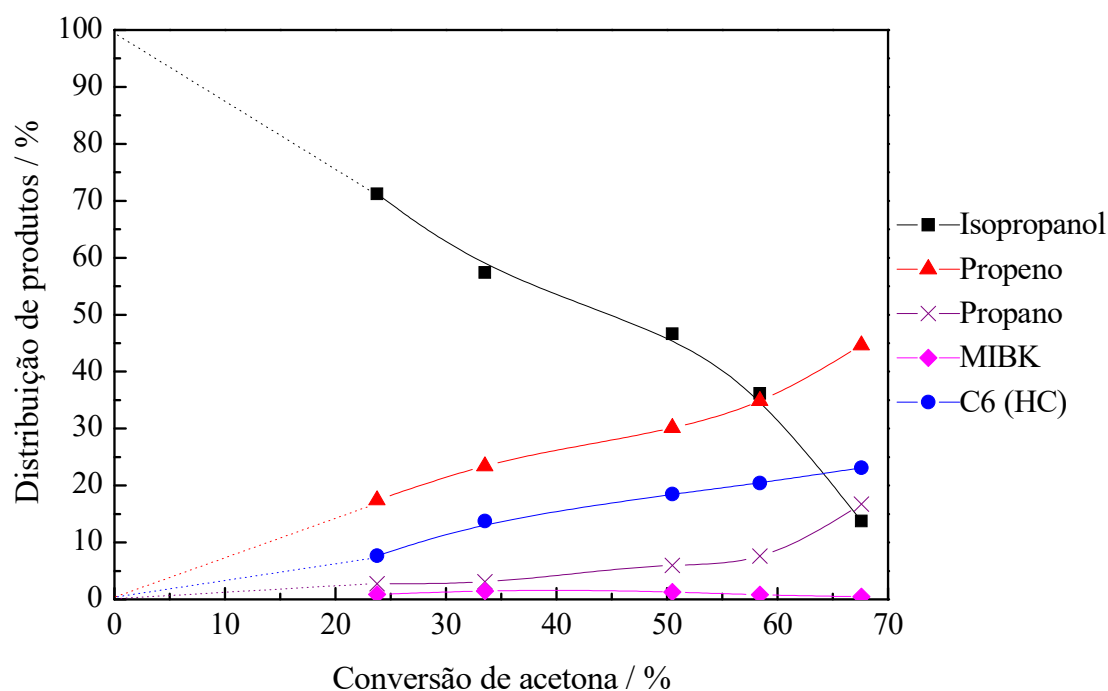


Figura 4.31. Distribuição de produtos em função da conversão de acetona obtida após 5 minutos de reação para o catalisador Mo₂C mássico (T= 200 °C e P = 1 atm).

Como pode ser observado, o catalisador favoreceu a hidrogenação direta da acetona (rota A→B→C esquematizada na Figura 4.32). O aumento da conversão de acetona conduziu à diminuição da quantidade de isopropanol formada, enquanto que a produção de propeno e propano cresceu. Isto indica que o aumento do tempo de contato favoreceu a reação de desidratação do isopropanol a propeno e, conseqüentemente, a

reação de hidrogenação do propeno a propano foi promovida, porém em uma menor proporção. Extrapolando as curvas para conversões próximas de zero, nota-se que a quantidade formada de isopropanol tende a 100 %, enquanto que a distribuição dos outros produtos tende a 0 %. Logo, este resultado confirma que o isopropanol é o produto primário da reação de hidrogenação direta da acetona (rota A→B→C esquematizada na Figura 4.32) e o propeno o secundário, visto que a quantidade formada deste último composto é superior à de propeno em conversões baixas.

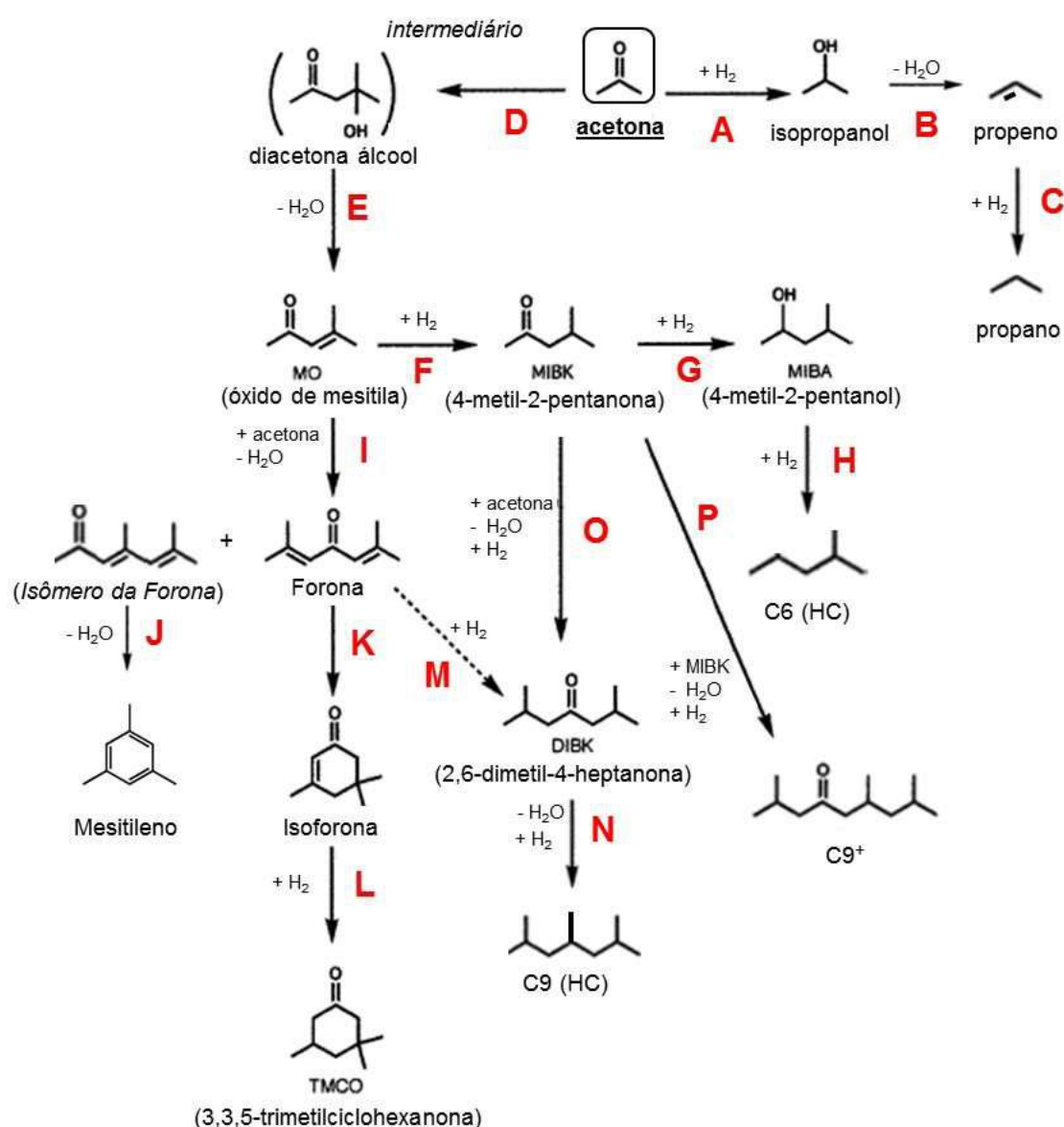


Figura 4.32. Possíveis rotas reacionais de hidrogenação da acetona (adaptado de DAS *et al.*, 2001)

Outrossim, verificou-se a produção de hidrocarbonetos constituídos de 6 carbonos (C6 (HC)) em quantidades significativas (8–23 %). Estes produtos são formados a partir da hidrogenação do óxido de mesitila (conforme apresentado na Figura 4.33) que, por sua vez, é derivado da reação de condensação de duas moléculas de acetona (rota D→E da Figura 4.32). Dentre os hidrocarbonetos C6 detectados, foram identificadas as moléculas de 2-metil-pentano, 2-metil-1-penteno, 2-metil-2-penteno, 2-metil-1,3-pentadieno e 4-metil-1,3-pentadieno. Ademais, observou-se também a produção de quantidades discretas de MIBK (0,5–1,5 %), além de traços de MIBA e hidrocarbonetos C9 em todos os tempos de contato estudados.

Desse modo, a partir da Figura 4.33, pode-se dizer que as duas rotas que partem do óxido são viáveis, já que foram identificados compostos presente em ambas, apesar do óxido de mesitila em si não ter sido detectado.

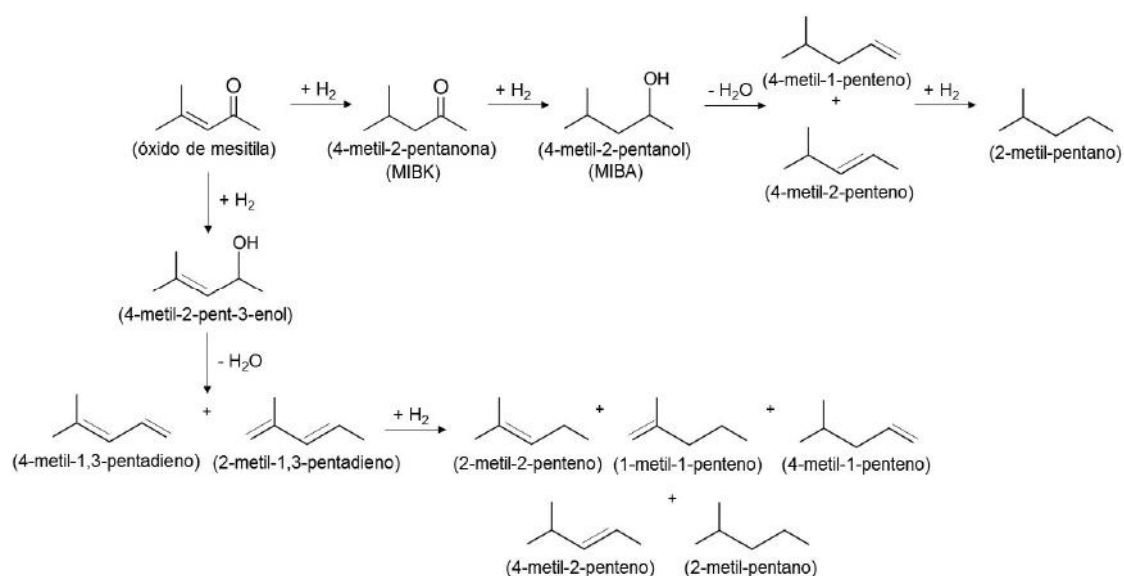


Figura 4.33. Possíveis rotas de formação de hidrocarbonetos C6 a partir da reação de hidrogenação do óxido de mesitila.

Mo₂C/Al₂O₃:

A Figura 4.34 apresenta os resultados de distribuição de produtos em função da conversão de acetona para o catalisador Mo₂C/Al₂O₃. Extrapolando as curvas para conversão nula, observa-se que os únicos produtos formados são o óxido de mesitila e o isopropanol, indicando que esses compostos são os produtos primários de reação. Além

disso, como o óxido se encontra em maior quantidade nesta condição, pode-se sugerir que a reação de formação do óxido de mesitila é mais rápida que a de formação do isopropanol.

Em relação aos produtos de reação da hidrogenação direta da acetona (rota $A \rightarrow B \rightarrow C$ na Figura 4.32), observa-se que a produção de isopropanol cresceu até atingir um máximo e sua diminuição foi acompanhada da formação de propeno em conversões acima de 35 %. Nas condições estudadas, não foi detectada a presença de propano.

No que se refere aos produtos de reação da condensação da acetona, verifica-se que a quantidade produzida de óxido de mesitila diminui com o aumento da conversão. Essa redução foi acompanhada do aumento da produção de MIBK, que alcançou um máximo em torno de 35 % de conversão, e de hidrocarbonetos C6, que apresentou tendência de crescimento constante. A rota de formação desses compostos já foi analisada no item anterior relacionado ao Mo_2C mássico.

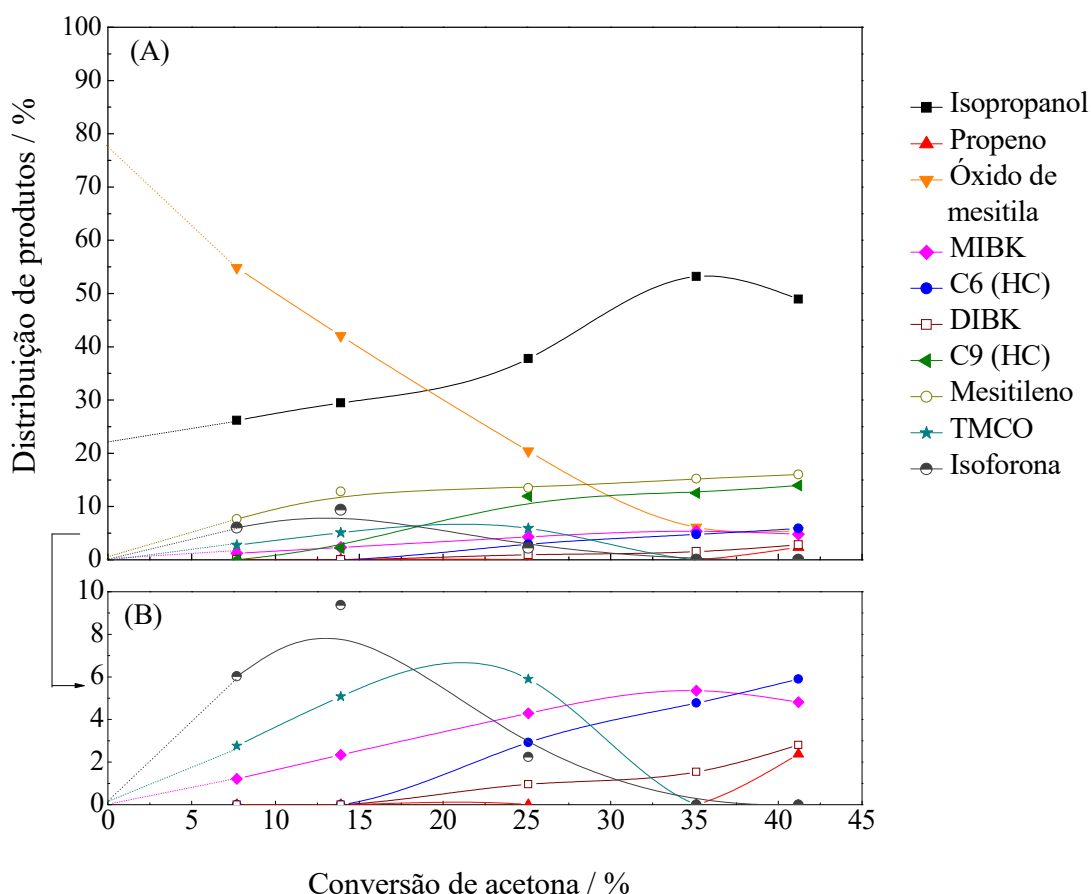


Figura 4.34. Distribuição de produtos em função da conversão de acetona obtida após 5 minutos de reação para o catalisador $\text{Mo}_2\text{C}/\text{Al}_2\text{O}_3$ ($T = 200^\circ\text{C}$ e $P = 1\text{ atm}$). (A) Escala de 0 a 100 % e (B) de 0 a 10 % no eixo de distribuição de produtos.

Entretanto, a redução da fração referente ao óxido de mesitila não foi proporcional ao aumento da quantidade de moléculas C6 formadas a partir da hidrogenação do óxido. Na verdade, o que se observou foi a formação significativa de compostos constituídos por 9 carbonos. Estes produtos são gerados por meio da reação de condensação que ocorre entre o óxido de mesitila e a acetona, resultando na formação da molécula de forona, conforme pode ser visto na rota I da Figura 4.32. Isto explica o fato da produção do óxido ter sofrido uma queda acentuada com o aumento da conversão de acetona.

Com base na Figura 4.32, nota-se que a forona pode ser submetida a três rotas possíveis de transformação. A primeira (rota J da Figura 4.32) consiste na auto-condensação de uma isômero da forona, o que conduz à formação do mestileno. A segunda rota (K→L na Figura 4.32) baseia-se na ciclização da forona, levando à formação da isoforona que, por sua vez, é hidrogenada a 3,3,5-trimetil-ciclohexanona (TMCO). Por fim, na terceira rota (M→N) a forona é convertida em DIBK e em hidrocarbonetos C9 por meio das reações de hidrogenação e desidratação, como pode ser observado na Figura 4.35.

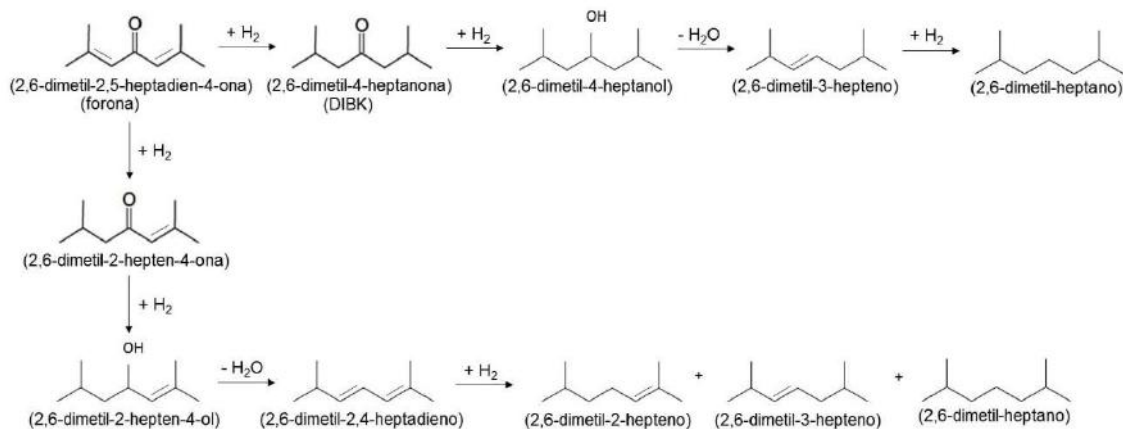


Figura 4.35. Possíveis rotas de formação de hidrocarbonetos C9 a partir da reação de hidrogenação da forona.

Os resultados da Figura 4.34 indicam que conversões baixas favorecem a rota K→L (Figura 4.32), já que a produção de isoforona aumentou até atingir um máximo em 14 % de conversão e sua formação foi acompanhada do aumento concomitante da quantidade TMCO formado, porém em menor proporção. Por sua vez, a curva de distribuição do TMCO também apresentou um máximo em conversões maiores próximas

de 23 %. Traços da presença do hidrocarboneto 3,5,5-trimetilciclohexeno foram detectados, sendo este composto derivado da reação de desoxigenação do TMCO. Logo, com o aumento da conversão, a redução desta molécula a 3,5,5-trimetilciclohexeno foi promovida, explicando, assim, o desaparecimento do TMCO e da isoforona em conversões mais altas.

A partir de 15 % de conversão, observa-se o crescimento da produção de DIBK e hidrocarbonetos C9, indicando o favorecimento da rota M→N (Figura 4.32) em conversões mais elevadas. Dentre os hidrocarbonetos C9 detectados, foram identificadas as moléculas de 2,6-dimetil-heptano, 2,6-dimetil-3-hepteno, 2,6-dimetil-2-hepteno.

É válido ainda comparar a distribuição de produtos obtida para o catalisador $\text{Mo}_2\text{C}/\text{Al}_2\text{O}_3$ com a obtida para o suporte puro. Na isoconversão de 25 %, a Al_2O_3 conduziu à formação de 48,98 % de óxido de mesitila, 8,75 % de isoforona e 42,27 % de mesitileno (Tabela 4.14). Nesta mesma condição, a presença do carbeto na amostra $\text{Mo}_2\text{C}/\text{Al}_2\text{O}_3$ conduziu a diminuição da produção do óxido de mesitila (20 %), do mesitileno (14 %) e da isoforona (0 %), enquanto que outros compostos foram formados, tais como isopropanol (38 %), hidrocarbonetos C9 (11 %) e MIBK (5 %). Como nos resultados obtidos para Mo_2C mássico não foi identificada a geração do mesitileno, pode-se dizer que a sua produção está associada ao suporte.

Além disso, nota-se que o aumento da conversão conduziu a um leve aumento da quantidade de mesitileno, indicando que a rota J da (Figura 4.32) não deixou de ser promovida dentro da faixa de conversão estudada.

$\text{Mo}_2\text{C}/\text{ZrO}_2$:

A Figura 4.36 apresenta os resultados de distribuição de produtos em função da conversão de acetona para o catalisador $\text{Mo}_2\text{C}/\text{ZrO}_2$. Em conversões próximas de zero, observa-se apenas a formação dos produtos primários de reação: óxido de mesitila e isopropanol, sendo este resultado semelhante ao obtido para o $\text{Mo}_2\text{C}/\text{Al}_2\text{O}_3$.

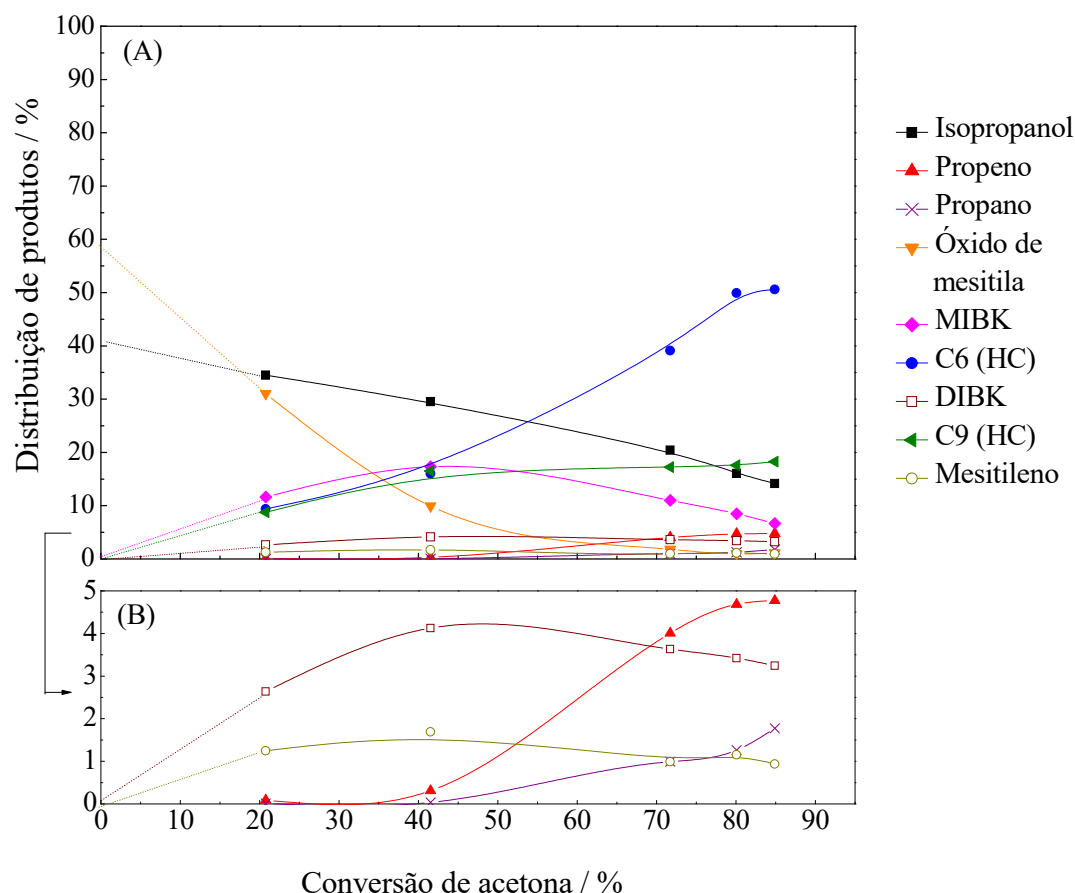


Figura 4.36. Distribuição de produtos em função da conversão de acetona obtida após 5 minutos de reação para o catalisador $\text{Mo}_2\text{C}/\text{ZrO}_2$ ($T = 200^\circ\text{C}$ e $P = 1\text{ atm}$). (A) Escala de 0 a 100 % e (B) de 0 a 5 % no eixo de distribuição de produtos.

Uma das rotas observadas, no que diz respeito ao emprego do catalisador $\text{Mo}_2\text{C}/\text{ZrO}_2$ na reação de HDO da acetona, foi a de hidrogenação direta desta molécula reagente. Nota-se que o aumento da conversão acarretou a redução da quantidade de isopropanol, enquanto que a de propano aumentou continuamente. Simultaneamente, a produção de propeno cresceu discretamente até atingir um patamar em torno de 85 % de conversão. A tendência esperada é que a fração de propeno decresça em conversões mais elevadas, uma vez que este composto é produto intermediário derivado da reação de desidratação do álcool isopropílico e serve de reagente para a formação do propano por meio da reação de hidrogenação.

Porém, a rota mais predominante foi a de produção de compostos derivados da condensação da acetona (início pela reação D na Figura 4.32). Em relação aos produtos

constituídos por 6 carbonos, é possível observar que a quantidade de óxido de mesitila reduziu constantemente. Já a de MIBK aumentou até alcançar um máximo em torno de 40 % de conversão e, em seguida, sofreu uma diminuição. Como visto, este perfil é explicado pelo fato dessa molécula ser produto intermediário na reação de hidrogenação do óxido de mesitila a hidrocarbonetos C6. Por este motivo, estas moléculas alifáticas livres de oxigênio apresentaram crescimento contínuo em sua produção.

Além disso, verifica-se na Figura 4.36 que houve a formação de DIBK (2,6–4,1%) e hidrocarbonetos C9 (8,7 – 18,2 %). Também se detectou a presença de traços de isoforona e TMCO (menor que 1 %). Isto indica que o catalisador $\text{Mo}_2\text{C}/\text{ZrO}_2$ favoreceu a rota $\text{D} \rightarrow \text{E} \rightarrow \text{I} \rightarrow \text{M} \rightarrow \text{N}$ (Figura 4.33) de formação de compostos C9 desoxigenados.

Conforme discutido para o $\text{Mo}_2\text{C}/\text{Al}_2\text{O}_3$, o mesitileno é produzido apenas pelo suporte. Na Figura 4.36, observa-se que sua produção se manteve estável, porém foi produzido em uma menor quantidade do que a obtida para o $\text{Mo}_2\text{C}/\text{Al}_2\text{O}_3$, seguindo, assim, a mesma tendência verificada para os suportes. Além disso, ao se comparar os resultados obtidos para o $\text{Mo}_2\text{C}/\text{ZrO}_2$ com os obtidos para a ZrO_2 pura (Tabela 4.14) na isoconversão de 25 %, é constatado que a presença do carbeto conduziu ao desaparecimento da isoforona e mesitileno e à redução de óxido de mesitila de 85 % para 25 %.

Analisando os perfis de distribuição de produtos em conversões mais elevadas, é possível notar claramente que os hidrocarbonetos C6 foram os compostos produzidos em maior quantidade. Este resultado sugere que o aumento da conversão favoreceu mais a rota de hidrogenação do óxido de mesitila (rota $\text{D} \rightarrow \text{E} \rightarrow \text{F} \rightarrow \text{G} \rightarrow \text{H}$ da Figura 4.32) do que a de hidrogenação direta da acetona (rota $\text{A} \rightarrow \text{B} \rightarrow \text{C}$ da Figura 4.32) e a de produção de compostos C9 ($\text{D} \rightarrow \text{E} \rightarrow \text{I} \rightarrow \text{M} \rightarrow \text{N}$ da Figura 4.32).

$\text{Mo}_2\text{C}/\text{MgO}$:

A Figura 4.37 apresenta os resultados de distribuição de produtos em função da conversão de acetona para o catalisador $\text{Mo}_2\text{C}/\text{MgO}$.

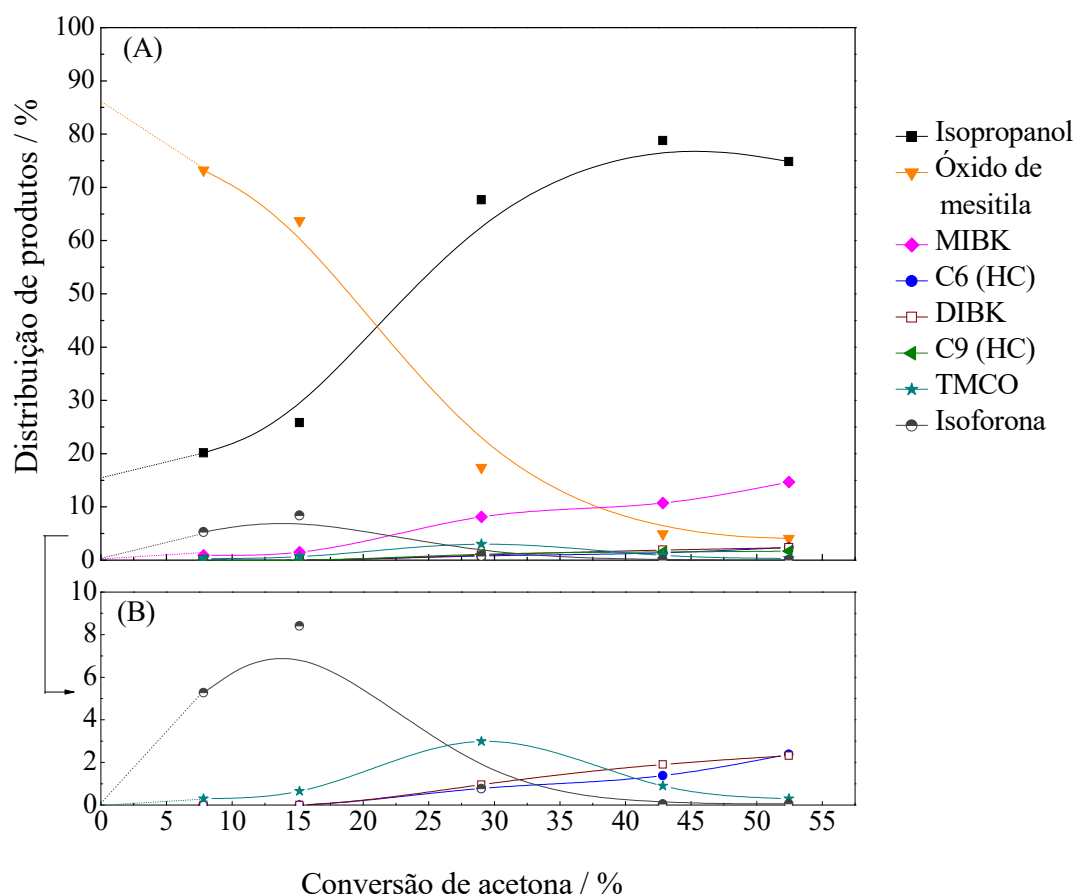


Figura 4.37. Distribuição de produtos em função da conversão de acetona obtida após 5 minutos de reação para o catalisador $\text{Mo}_2\text{C}/\text{MgO}$ ($T = 200^\circ\text{C}$ e $P = 1\text{ atm}$). (A) Escala de 0 a 100 % e (B) de 0 a 10 % no eixo de distribuição de produtos.

É possível observar na Figura 4.37 que o aumento da conversão de acetona foi acompanhado por um crescimento da produção de isopropanol. Contudo, não foi observada a formação de propeno e propano dentro da faixa de conversão estudada.

Já a quantidade de óxido de mesitila formada reduziu continuamente, enquanto que a de MIBK e a de hidrocarbonetos C6 apresentaram comportamento contrário, exibindo tendência de crescimento. Entretanto, a produção de compostos C6(HC) foi muito discreta (3 %) em conversões próximas de 50 %.

Os compostos constituídos por 9 carbonos exibiram baixa produção. Com o aumento da conversão, a quantidade de isoforona formada cresceu até atingir um máximo em 15 % de conversão. Simultaneamente, a quantidade de TMCO formado também

aumentou, só que em menor proporção, e o ápice de sua formação foi alcançado em conversões maiores próximas de 30 %. Logo, este comportamento comprova que esses dois compostos são produtos de uma reação em série. Já a produção de DIBK e hidrocarbonetos C9 cresceram constantemente, porém a deste último grupo ocorreu em menor quantidade. É válido salientar que nenhum dos produtos citados neste parágrafo foram produzidos em quantidades acima de 10 %.

Além disso, não foi detectada a formação de mesitileno. Este resultado é condizente com o fato do MgO puro e do Mo₂C mássico não terem produzido este composto. Já as quantidades produzidas de óxido de mesitila e isoforona pelo suporte puro na isoconversão de 25 % reduziram de 80 % para 4 % e de 34 % para 1 %, respectivamente, quando o Mo₂C/MgO foi usado como catalisador.

A análise da distribuição de produtos mostra que o catalisador Mo₂C/MgO não foi capaz de promover as reações de desidratação e hidrogenação, visto que os produtos de obtidos em conversões em torno de 50 % foram compostos ainda oxigenados, tais como isopropanol, MIBK e DIBK.

É importante salientar que os resultados apresentados nesta seção abrangeram diferentes faixas de conversão. Desse modo, não deve-se restringir os produtos de reação apenas aos que foram apresentados para cada um dos catalisadores. Outros compostos podem ser produzidos fora dos intervalos de conversão investigados.

Discussão Geral:

É importante que a comparação do desempenho catalítico dos quatro catalisadores carbídicos seja feita na isoconversão. Dessa maneira, a Figura 4.38 apresenta a distribuição de produtos obtida para as amostras Mo_2C , $\text{Mo}_2\text{C}/\text{Al}_2\text{O}_3$, $\text{Mo}_2\text{C}/\text{ZrO}_2$ e $\text{Mo}_2\text{C}/\text{MgO}$ na isoconversão de 40 %

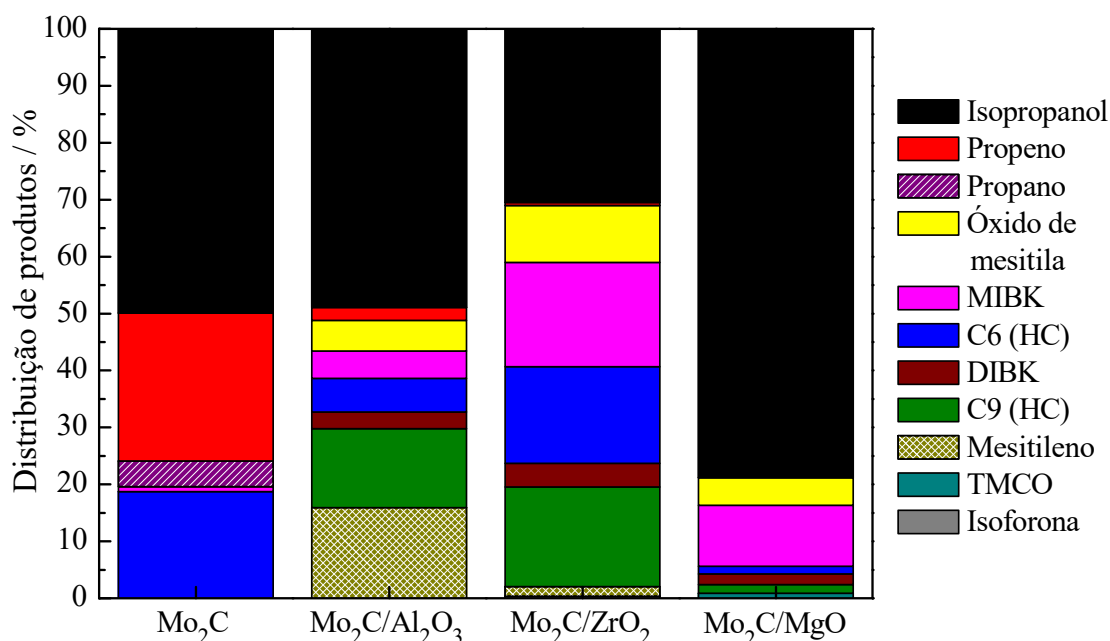


Figura 4.38. Comparação da distribuição de produtos obtida para os catalisadores Mo_2C , $\text{Mo}_2\text{C}/\text{Al}_2\text{O}_3$, $\text{Mo}_2\text{C}/\text{ZrO}_2$ e $\text{Mo}_2\text{C}/\text{MgO}$ na isoconversão de 40 % ($T = 200\text{ }^\circ\text{C}$ e $P = 1\text{ atm}$)

Como pode ser observado, todos os catalisadores estudados foram mais seletivos ao isopropanol na isoconversão de 40 %, sendo que a amostra $\text{Mo}_2\text{C}/\text{MgO}$ o produziu em maior quantidade (78 %). Porém, nesta condição, o Mo_2C mássico produziu 25 % de propeno e 4,5 % de propano, enquanto que os catalisadores suportados apresentaram apenas traços de propeno. O catalisador $\text{Mo}_2\text{C}/\text{Al}_2\text{O}_3$ foi o que conduziu a maior formação de moléculas compostas por 9 carbonos (33 % dentre oxigenados e desoxigenados). Já o

Mo₂C/ZrO₂ promoveu a produção de compostos C6 (45 % dentre oxigenados e desoxigenados).

Em relação ao grau de desoxigenação, o Mo₂C mássico foi o catalisador que apresentou a produção de uma maior quantidade de compostos desoxigenados (49 % do total), enquanto que o Mo₂C/MgO apresentou a menor (3 % do total). Com valores intermediários, encontram-se os catalisadores Mo₂C/Al₂O₃ e Mo₂C/ZrO₂ que produziram 38 % e 37 %, respectivamente, de moléculas livres de oxigênio.

Sabe-se da literatura que as propriedades ácido-base dos catalisadores influenciam fortemente as rotas reacionais de hidrodessoxigenação da acetona. Por este motivo, uma análise conjunta dos resultados das avaliações catalíticas com os dos obtidos nos experimentos de adsorção de NH₃ se faz interessante.

Como mencionado, essa técnica de adsorção apenas quantifica os sítios ácidos totais, não sendo capaz fornecer informações sobre a acidez de Lewis e de Brønsted desses sítios. Entretanto, existem estudos na literatura que revelam dados interessantes sobre assunto. Em um deles, SCHWARTZ *et al.* (2000) demonstraram que o Mo₂C mássico apresenta tanto sítios ácidos Brønsted quanto de Lewis, sendo este último presente em menor proporção. Já em relação aos suportes empregados nesta Tese, sabe-se que o γ -Al₂O₃ possui majoritariamente sítios ácidos de Lewis (FENG *et al.*, 2014; ZAKI *et al.*, 2001), enquanto que o ZrO₂ apresenta sítios ácidos de Lewis e de Brønsted, além de conter também sítios de natureza básica (HATTORI E ONO, 2015; ZAKI *et al.*, 2001). Já o MgO dispõe apenas de sítios básicos (MARTIN E DUPREZ, 1997).

No que diz respeito à reação de HDO da acetona, SULLIVAN E BHAN (2016) reportaram que os sítios ácidos de Brønsted presentes no carbetto não-suportado promovem a reação de desidratação do isopropanol a propeno. Já PANOVA E FRIPIAT (1998) concluíram que, de maneira geral, os sítios ácidos de Lewis são responsáveis pela ativação da molécula de acetona durante a sua reação de condensação.

Com base nos resultados de distribuição de produtos obtida para a amostra mássica de Mo₂C (Figura 4.31), é possível observar que este catalisador favoreceu a rota de hidrogenação direta da acetona, visto que entre 75 e 90 % do total de produtos corresponderam ao isopropanol, propeno e propano dentro da faixa de W/F_{a0} investigada. Isto indica que os sítios metálicos do Mo₂C foram capazes de hidrogenar a acetona a isopropanol e o propeno a propano, e que os sítios ácidos Brønsted promoveram a reação de desidratação do isopropanol a propeno. Além disso, verificou-se também a presença

de compostos C6, tais como MIBK e hidrocarbonetos, sugerindo que os sítios ácidos de Lewis do Mo₂C estão presentes em menor proporção.

O catalisador Mo₂C/Al₂O₃ foi o que se mostrou mais ácido dentre os quatro estudados. Além disso, de acordo com a literatura, sabe-se que a γ -Al₂O₃ apresenta majoritariamente sítios ácidos de Lewis e que este tipo de sítio é responsável pela ativação da molécula de acetona na reação de condensação. Isto pode explicar o fato deste catalisador ter favorecido a reação de condensação entre o óxido de mesitila e acetona o que conduziu à formação de diversas moléculas constituídas por 9 carbonos.

O catalisador Mo₂C/MgO apresentou sítios ácidos que são decorrentes apenas da presença do carvão, já que o MgO puro não exibiu acidez. Como mencionado, o MgO possui apenas sítios básicos que catalisam reações de condensação. Porém, o catalisador Mo₂C/MgO produziu majoritariamente moléculas C6 no que se refere aos produtos de condensação, diferentemente do que foi observado para o catalisador Mo₂C/Al₂O₃. Isto pode indicar que os sítios ácidos de Lewis favorecem mais a reação de polimerização da acetona do que os sítios básicos. Os resultados da Figura 4.38 mostram que os sítios metálicos do Mo₂C presente no catalisador Mo₂C/MgO, promoveram a hidrogenação da acetona a isopropanol. Porém, a cinética da reação de desidratação do álcool isopropílico a propeno não foi favorecida nesta condição. O Mo₂C/MgO apresentou também a formação significativa de compostos C6. Entretanto, a produção de seus respectivos hidrocarbonetos foi baixa provavelmente devido ao mesmo motivo da geração nula de propeno.

A suposição de que os sítios ácidos de Lewis favorecem mais a reação de polimerização da acetona do que os sítios básicos é sustentada pelo resultado obtido para o catalisador Mo₂C/ZrO₂, onde verificou-se, na isoconversão de 40 % (Figura 4.38), uma maior produção de compostos C6 do que C9. Conforme foi visto na seção 4.2.2.7, a amostra Mo₂C/ZrO₂ apresentou menor acidez e, segundo a literatura, a ZrO₂ possui tanto sítios ácidos de Brønsted quanto de Lewis, além de conter sítios básicos (HATTORI E ONO, 2015; ZAKI *et al.*, 2001). Dessa maneira, a amostra Mo₂C/ZrO₂ apresenta menos sítios ácidos de Lewis do que a Mo₂C/Al₂O₃ e, por isso, favorece a formação de compostos constituídos de 6 carbonos já que contém também sítios básicos. A presença dos sítios ácidos de Brønsted da ZrO₂, além dos existentes no carvão, pode justificar também o fato desse catalisador ter formado, na isoconversão de 40 % (Figura 4.38), 35 % de hidrocarbonetos (tais como propeno e moléculas C6 e C9) contra 22 % obtido para o

Mo₂C/Al₂O₃. Estes compostos desoxigenados são derivados das moléculas de isopropanol, óxido de mesitila e DIBK e para serem formados necessitam sofrer reações de desidratação. Já as reações de hidrogenação das ligações insaturadas ficam a cargo dos sítios metálicos dos carbetos.

Além disso, a relação entre os sítios ativos dos catalisadores (tanto sítios metálicos quanto os sítios ácidos) para a reação de HDO da acetona e o fenômeno de desativação observado devido à formação de espécies de carbono sobre a superfície catalítica pode ser tomada como objeto de estudo. Analisando cuidadosamente os resultados de conversão de acetona e distribuição de produtos obtidos para o Mo₂C mássico no tempo de contato de 0,20 h (Figuras 4.22 e 4.30), nota-se que a deposição ocorre apenas sobre um determinado tipo de sítio.

Conforme mencionado, a ativação da molécula de acetona na reação de condensação sobre sítios ácidos ocorre naqueles que apresentam acidez de Lewis. Além disso, a literatura reporta que o Mo₂C mássico, além de conter sítios metálicos, possui também sítios ácidos de Brønsted e Lewis, sendo este último encontrado em menor proporção (SCHWARTZ *et al.*, 2000).

Tendo isto em vista, os resultados das Figuras 4.22 e 4.30 revelam que a deposição de carbono polimérico ocorreu apenas sobre os sítios ácidos de Lewis do Mo₂C mássico, visto que a quantidade produzida de hidrocarbonetos C₆ reduziu drasticamente de 23 % para 3 % após 1 h de reação, enquanto que a de isopropanol aumentou de 14 % para 39 %, ou seja, a diferença observada para ambos os produtos foi praticamente igual. Além disso, o catalisador sofreu uma leve desativação, porém a conversão logo se estabilizou. Isto indica que os sítios metálicos e os sítios ácidos de Brønsted continuaram ativos para as reações de hidrogenação e desidratação, respectivamente, já que a produção de isopropanol, propeno e propano se manteve bastante elevada. Dessa maneira, conforme esquematizado na Figura 4.39, verifica-se que a rota de formação de produtos derivados da condensação da acetona foi fortemente inibida devido à deposição de carbono nos sítios com acidez de Lewis, sendo a rota de hidrogenação direta da acetona favorecida após a ocorrência da desativação.

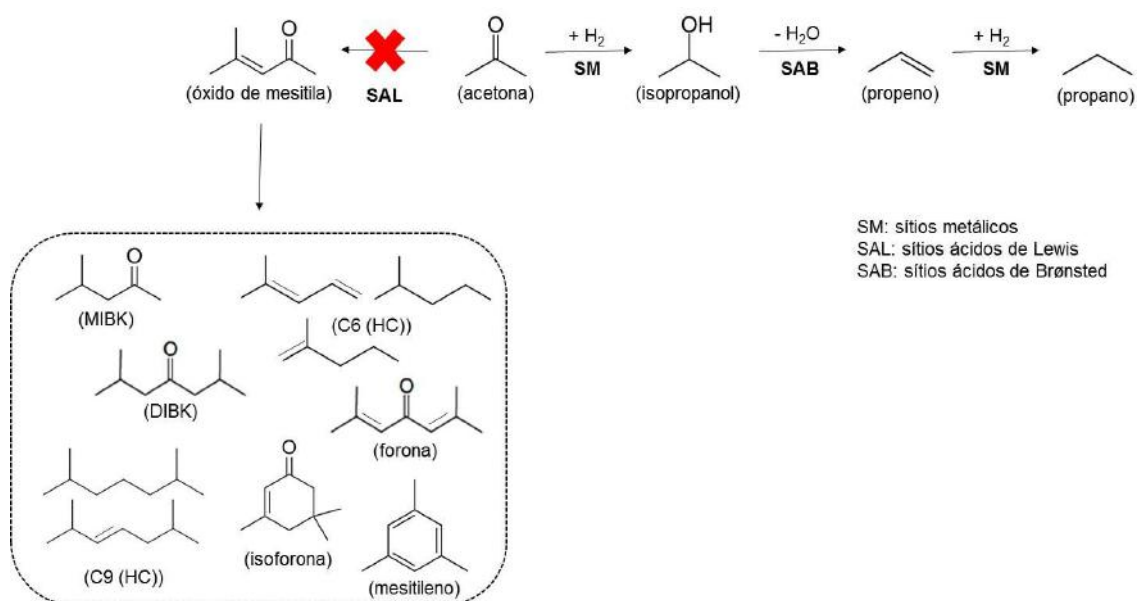


Figura 4.39. Esquema do que ocorre na reação de HDO da acetona quando os sítios ácidos de Lewis do Mo_2C mássico desativam por deposição de carbono polimérico.

Assim sendo, a desativação por deposição de carbono polimérico nos sítios ácidos de Lewis deveria também explicar o fato dos catalisadores suportados terem sofrido queda em sua atividade ao longo do tempo. Entretanto, duas questões merecem ser discutidas neste caso. A primeira é que o catalisador $\text{Mo}_2\text{C}/\text{Al}_2\text{O}_3$ apresentou quadro de desativação total em apenas 2,5 h de reação (Figura 4.23). Como visto, a alumina pura possui majoritariamente sítios ácidos de Lewis (FENG *et al.*, 2014; ZAKI *et al.*, 2001), porém, se todos esses sítios tivessem sido desativados, a conversão não se anularia já que os sítios metálicos e os sítios ácidos de Brønsted do Mo_2C continuariam ativos para a reação de hidrogenação direta da acetona. A segunda questão é com relação aos sítios de Lewis do catalisador $\text{Mo}_2\text{C}/\text{MgO}$ que estão presentes apenas no Mo_2C , uma vez que o MgO apresenta somente sítios básicos que são responsáveis pela reação de condensação da acetona. Entretanto, sabe-se (DI COSIMO E APESTEGUÍA, 1998) que este tipo de sítio também é bloqueado devido à deposição de resíduos carbonáceos. De qualquer maneira, os outros sítios do catalisador $\text{Mo}_2\text{C}/\text{MgO}$ continuariam ativos mesmo após a deposição de carbono sobre os sítios ácidos de Lewis e os sítios básicos.

Desse modo, uma hipótese que surge é a de que a polimerização de carbono sobre uma grande quantidade de sítios ácidos de Lewis e de sítios básicos leve ao recobrimento dos sítios ativos vizinhos, tornando-os inativos, o que conduziria à desativação total do catalisador.

Em relação ao $\text{Mo}_2\text{C}/\text{ZrO}_2$, sabe-se que a ZrO_2 pura apresenta tanto sítios ácidos quanto sítios básicos (HATTORI E ONO, 2015) e, dentre os sítios ácidos, identifica-se a presença dos sítios de Lewis e de Brønsted (ZAKI *et al.*, 2001). De acordo com a Figura 4.23, este catalisador apresentou uma elevada queda de atividade, porém a conversão se estabilizou em torno 20 % após 4 h. Analisando a Figura F.3 (E) do Apêndice F, nota-se que a produção de isopropanol nesta reação aumentou ao longo do tempo, enquanto que a quantidade de compostos constituídos por 6 carbonos reduziu drasticamente para um $W/F_{a0} = 0,20$ h. Logo, este comportamento corrobora com a hipótese levantada de que são os sítios ácidos de Lewis que desativam, visto que o isopropanol e o propeno continuaram sendo formados após a desativação parcial do catalisador $\text{Mo}_2\text{C}/\text{ZrO}_2$. Neste caso, não foi observada uma desativação total o que sugere que os sítios ácidos de Brønsted estejam presentes em maior proporção no suporte de ZrO_2 .

Tendo em vista todos os resultados de avaliação catalítica obtidos na reação de hidredesoxigenação da acetona, conclui-se que os suportes exercem grande influência tanto sobre a atividade catalítica quanto sobre a distribuição de produtos.

O catalisador Mo_2C mássico foi o mais seletivo aos produtos obtidos a partir da hidrogenação direta da acetona, tais como isopropanol, propeno e propano. Os catalisadores suportados $\text{Mo}_2\text{C}/\text{Al}_2\text{O}_3$ e $\text{Mo}_2\text{C}/\text{ZrO}_2$ favoreceram mais a formação de compostos C6 e C9 derivados da reação de condensação da molécula reagente, enquanto que o catalisador $\text{Mo}_2\text{C}/\text{MgO}$ não promoveu de maneira eficiente a desoxigenação dos produtos primários formados: isopropanol e óxido de mesitila. Este resultado mostra a forte participação do suporte na reação de HDO da acetona. Entretanto, esta característica não deve ser tomada como negativa, visto que hidrocarbonetos constituídos de 6 e 9 carbonos podem ser adicionados ao *pool* da gasolina. Além disso, as moléculas oxigenadas MIBK e DIBK apresentam grande valor comercial (MOORE *et al.*, 2016), conforme mostrado na seção 2.3.2 desta Tese.

Todos os catalisadores sofreram desativação devido à deposição de carbono polimérico provavelmente sobre os sítios ácidos de Lewis e sobre os sítios de natureza básica. Contudo, mudanças nas propriedades ácido-base dos catalisadores carbídicos, principalmente dos suportes, podem ser feitas de modo a se adaptar as características dos catalisadores à produção de compostos mais específicos.

5. Conclusões e Sugestões

A partir dos resultados obtidos durante a elaboração desta Tese, conclui-se que:

- Os catalisadores à base de carbeto investigados nesta Tese apresentaram a seguinte ordem de acidez: Mo_2C mássico < $\text{Mo}_2\text{C}/\text{MgO}$ < $\text{Mo}_2\text{C}/\text{ZrO}_2$ < $\text{Mo}_2\text{C}/\text{Al}_2\text{O}_3$;
- O catalisador $\text{Mo}_2\text{C}/\text{Al}_2\text{O}_3$ demonstrou possuir elevada reatividade na reação de beneficiamento dos vapores da hidropirólise, apresentando desempenho catalítico comparável ao do catalisador $\text{Pt}/\text{Al}_2\text{O}_3$. Assim, o catalisador carbídico se apresenta como uma alternativa promissora frente aos catalisadores baseados em metais nobres, uma vez que foi capaz de desoxigenar completamente os vapores da hidropirólise levando a formação de hidrocarbonetos alifáticos e aromáticos;
- Tanto na reação de hidropirólise da biomassa quanto na de hidrodesoxigenação da acetona, os suportes Al_2O_3 , ZrO_2 e MgO demonstraram exercer influências diferentes sobre o desempenho catalítico devido às distintas propriedades ácido-base apresentadas pelos catalisadores;
- Na reação de hidropirólise catalítica, os catalisadores $\text{Mo}_2\text{C}/\text{Al}_2\text{O}_3$ e $\text{Mo}_2\text{C}/\text{ZrO}_2$ promoveram a desoxigenação completa dos vapores da hidropirólise, enquanto que o catalisador $\text{Mo}_2\text{C}/\text{MgO}$ desoxigenou apenas 70 % dos vapores;
- Na reação de HDO da acetona, os catalisadores Mo_2C mássico, $\text{Mo}_2\text{C}/\text{ZrO}_2$ e $\text{Mo}_2\text{C}/\text{Al}_2\text{O}_3$ favoreceram a formação de compostos C_3 , C_6 e C_9 , respectivamente, dentre moléculas oxigenadas e de hidrocarbonetos. Já o catalisador $\text{Mo}_2\text{C}/\text{MgO}$ produziu quantidades significativas de isopropanol, mas apresentou baixo poder desoxigenação se comparado com as outras amostras. Portanto, os resultados mostram que a produção de um composto particular pode ser manipulada pela escolha ou não de um determinado suporte;

- Os catalisadores Mo_2C mássico e $\text{Mo}_2\text{C}/\text{ZrO}_2$ foram os que apresentaram maior atividade por sítio catalítico (TOF) dentre as quatro amostras estudadas na reação de HDO da acetona. Este resultado sugere que os suportes Al_2O_3 e MgO influenciaram negativamente a atividade do Mo_2C ;
- Os catalisadores Mo_2C mássico, $\text{Mo}_2\text{C}/\text{Al}_2\text{O}_3$, $\text{Mo}_2\text{C}/\text{ZrO}_2$ e $\text{Mo}_2\text{C}/\text{MgO}$ empregados na reação de hidrodessoxigenação da acetona apresentaram perda de atividade ao longo do tempo de reação. As investigações mostraram que o fenômeno de desativação ocorreu devido à deposição de carbono polimérico provavelmente sobre os sítios ácidos de Lewis e/ou sobre os sítios básicos dos catalisadores.

Para trabalhos futuros, sugere-se:

- Analisar os catalisadores pela técnica de espectroscopia de infravermelho com transformada de Fourier (FTIR) empregando piridina como molécula sonda com a finalidade de quantificar precisamente os sítios ácidos de Lewis e Brønsted presente nas amostras e, assim, determinar a proporção deles;
- Realizar a análise de TPD de CO_2 nos catalisadores com o objetivo de quantificar precisamente os sítios básicos das amostras;
- Realizar a correção de aberração nas análises de microscopia eletrônica de transmissão (MET) a fim de determinar a fase carbídica formada nos catalisadores suportados, visto que não possível identificá-la por meio das técnicas empregadas nesta Tese;
- Realizar a reação de hidrodessoxigenação da acetona em um sistema pressurizado para verificar se o catalisador também desativará;
- Variar as pressões parciais de acetona e hidrogênio para avaliar se há mudança na distribuição de produtos;

- Testar outros suportes, especialmente nanotubos de carbono, pois de acordo com a literatura (MAI, 2015) o efeito de confinamento pode evitar a deposição do carbono polimérico sobre os sítios ativos.
- Avaliar mais profundamente as hipóteses levantadas para a desativação dos catalisadores.

6. Referências

- AIE, 2016, Key World Energy Statistics 2016. Disponível em: <http://www.iea.org/publications/freepublications/publication/KeyWorld2016.pdf>
Acessado em: 15 de Maio de 2017.
- AIE, 2014, IEA Bioenergy: Biorefining (Task 42) Disponível em: http://www.ieabioenergy.com/wp-content/uploads/2014/09/IEA-Bioenergy-Task42-Biorefining-Brochure-SEP2014_LR.pdf
Acessado em: 10 de Março de 2017.
- AKHTAR, J., AMIN, N.S., 2012, “A review on operating parameters for optimum liquid oil yield in biomass pyrolysis”, *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, v. 16, pp. 5101-5109.
- ALBUQUERQUE, F.P., 2016, *Hidrogenação de ácido levulínico a gama-valerolactona empregando fosfetos de metais de transição suportados em sílica*, Dissertação de M.Sc., COPPE/UFRJ, Rio de Janeiro, Brasil.
- ALONSO, D.M., WETTSTEIN, S.G., DUMESIC, J., A., 2012, “Bimetallic catalysts for upgrading of biomass to fuels and chemicals”, *Chemical Society Reviews*, v. 41, pp. 8075-8098.
- ALONSO, D.M., BOND, J.Q., DUMESIC, J.A., 2010, “Catalytic conversion of biomass to biofuels”, *Green Chemistry*, v. 12, pp. 1493-1513.
- ALOTAIBI, M.A., KOZHEVNIKOVA, E.F., KOZHENIKOV, I.V., 2012 a, “Efficient hydrodeoxygenation of biomass-derived ketones over bifunctional Pt-polyoxometalate catalyst”, *Chemical Communications*, v. 48, pp. 7194-7196.
- ALOTAIBI, M.A., KOZHEVNIKOVA, E.F., KOZHENIKOV, I.V., 2012 b, “Hydrogenation of methyl isobutyl ketone over bifunctional Pt-zeolite catalyst”, *Journal of Catalysis*, v. 293, pp. 141-144.

- ALVAREZ, F., MAGNOUX, P., RIBEIRO, F.R., GUINET, M., 1994, "Transformation of cyclohexanone on Pt-HZSM-5 catalysts – Reaction scheme", *Journal of Molecular Catalysis*, v. 92, pp. 67-79.
- ASADIERAGHI, M., DAUD, W.M.A.W., ABBAS, H.F., 2015, "Heterogenous catalysts for advanced bio-fuel production through catalytic biomass pyrolysis vapor upgrading: A Review", *Royal Society of Chemistry Advances*, v. 5, pp. 22234-22255.
- AZEEZ, A.M., MEIER, D., ODERMATT, J., WILLNER, T., 2010, "Fast pyrolysis of African and European lignocellulosic biomasses using Py-GC/MS and fluidized bed reactor", *Energy and Fuels*, v.24, pp. 2078-2085.
- BAKER, E. G., ELLIOTT, D. C., 1988, "Catalytic hydrotreating of biomass-derived oils". In: *Pyrolysis Oils From Biomass*, Chapter 21, pp. 228-240, American Chemical Society.
- BALDANZA, M.A.S., 1997, *Estudo do PdO-MoO₃/γ-Al₂O₃ nas Reações de Pós-Combustão*, Tese de D. Sc., COPPE/UFRJ, Rio de Janeiro, Brasil.
- BHATIA, S., BELTRAMINI, J., DO, D. D., 1990, "Temperature Programmed Analysis and its Applications in Catalytic Systems", *Catalysis Today*, v. 7-3, pp. 309-438.
- BEJ, S.K., THOMPSON, L.T., 2004, "Acetone condensation over molybdenum nitride and carbide catalysts", *Applied Catalysis A: General*, v. 264, pp. 141-150.
- BEJ, S.K., BENNETT, C.A., THOMPSON, L.T., 2003, "Acid and base characteristics of molybdenum carbide catalysts", *Applied Catalysis A: General*, v. 250, pp. 197-208.

- BEJBLOVÁ, M., ZÁMOSTNY, P., CERVENY, L., CEJKA, J., 2005, “Hydrodeoxygenation of benzophenone on Pd catalysts”, *Applied Catalysis A: General*, v. 296, pp. 169-175.
- BELIN, T., EPRON, F., 2005, “Characterization methods of carbon nanotubes: A review”, *Materials Science and Engineering B: Solid-State Materials for Advanced Technology*, v. 119, pp. 105-118.
- BOHRE, A., DUTTA, S., SAHA, B., ABU-OMAR, M.M., 2015 a, “Upgrading furfurals to drop-in biofuels: Na overview”, *ACS Sustainable Chemistry & Engineering*, v. 3, pp. 1263-1277.
- BOHRE, A., SAHA, B., ABU-OMAR, M.M., 2015 b, “Catalytic upgrading of 5-hydroxymethylfurfural to drop-in biofuels by solid base and bifunctional metal-acid catalysts”, *ChemSusChem*, v. 8, pp. 4022-4029.
- BOULLOSA-EIRAS, S., LØDENG, R., BERGEM, H., STÖCKER, M., HANNEVOLD, L., BLEKKAN, E., 2014, “Catalytic hydrodeoxygenation (HDO) of phenol over supported molybdenum carbide, nitride, phosphide and oxide catalysts”, *Catalysis Today*, v. 223, pp. 44-53.
- BP, 2017, BP Energy Outlook. Disponível em: <https://www.bp.com/content/dam/bp/pdf/energy-economics/energy-outlook-2017/bp-energy-outlook-2017.pdf>
Acessado em: 15 de Maio de 2017.
- BP, 2016, BP Statistical Review of World Energy. Disponível em: <https://www.bp.com/content/dam/bp/pdf/energy-economics/statistical-review-2016/bp-statistical-review-of-world-energy-2016-full-report.pdf>
Acessado em: 15 de Maio de 2017.
- BREWER, L., 1968, “Bonding and structures of transition metals”, *Science*, v. 161, pp. 115-16.

- BRIDGWATER, A.V., 2012, "Review of fast pyrolysis of biomass and product upgrading", *Biomass and Bioenergy*, v. 38, pp. 68-94.
- BRIDGWATER, A.V., 2006, "Review: Biomass for energy", *Journal of the Science of Food and Agriculture*, v. 86, pp. 1755-1768.
- BRIDGWATER, A.V., 2004, "Biomass fast pyrolysis", *Thermal Science*, v. 8, pp. 21-50.
- BRIDGWATER, A.V., 2003, "Renewable fuels and chemicals by thermal processing of biomass", *Chemical Engineering Journal*, v. 91, pp. 87-102.
- BRIENS, C., PISKORZ, J., BERRUTI, F., 2008, "Biomass valorization for fuel and chemicals production – A review", *International Journal of Chemical Reactor Engineering*, v. 6, Review R2.
- BRUNAUER, S., EMMETT, P. H., TELLER, E., 1938, "Adsorption of gases in multimolecular layers", *Journal of the American Chemical Society*, v. 60, pp. 309-319.
- CHEN, C.J., LEE, W.S., BHAN, A., 2016, "Mo₂C catalyzed vapor phase hydrodeoxygenation of lignin-derived phenolic compound mixtures to aromatics under ambient pressure", *Applied Catalysis A: General*, v. 510, pp. 42-48.
- CHEN, B., DINGERDISSEN, U., KRAUTER, J.G.E., LANSINK ROTGERINK, H.G.J., MÖBUS, K., OSTGARD, D.J., PANSTER, P., RIERMEIER, T.H., SEEBALD, S., TACKE, T., TRAUTHWEIN, H., 2005, "New developments in hydrogenation catalysis particularly in synthesis of fine and intermediate chemicals", *Applied Catalysis A: General*, v. 280, pp. 17-46.
- CHEN, J.G., 1996, "Carbide and nitride overlayers on early transition metal surfaces: Preparation, characterization and reactivities", *Chemical Reviews*, v. 96, pp. 1477-1498.

- CHERUBINI, F., 2010, "The biorefinery concept: Using biomass instead of oil for producing energy and chemicals", *Energy Conversion and Management*, v. 51, pp. 1412-1421.
- CHOI, J.S., ZACHER, A.H., WANG, H., OLARTE, M.V., ARMSTRONG, B.L., MEYER, H.M., SOYKAL, I.I., SCHWARTZ, V., 2016, "Molybdenum carbides, active and in situ regenerable catalysts on hydroprocessing of fast pyrolysis bio-oil", *Energy & Fuels*, v. 30, pp. 5016-5026.
- CHOI, J.S., BUGLI, G., DJÉGA-MARIADASSOU, G., 2000, "Influence of the degree of carburization on the density of sites and hydrogenating activity of molybdenum carbides", *Journal of Catalysis*, v. 193, pp. 238-247.
- CLARK, J., DESWARTE, F., 2008, *Introduction to chemicals from biomass*, 1st ed, John Wiley & Sons, Ltd.
- CLIMENT, M.J., CORMA, A., IBORRA, S., 2014, "Conversion of biomass platform molecules into fuel additives and liquid hydrocarbon fuels", *Green Chemistry*, v. 16, pp. 516-547.
- CZERNICK, S., E BRIDGWATER, A.V., 2004, "Overview of applications of biomass fast pyrolysis oil", *Energy and Fuels*, v. 18, pp. 590-598.
- DAS, N., TICHIT, D., DURAND, R., GRAFFIN, P., COQ, B., 2001, "Influence of the metal function in the one-pot synthesis of 4-methyl-2-pentanone (ethyl isobutyl ketone) from acetone over palladium on the Mg(Al)O mixed oxides catalysts", *Catalysis Letters*, v. 71, pp. 181-185.
- DE SOUZA, P.M., RABELO-NETO, R.C., BORGES, L.E.P., JACOBS, G., DAVIS, B.H., SOOKNOI, T., RESASCO, D.E., NORONHA, F.B., 2015, "Role of keto intermediates in the hydrodeoxygenation of phenol over Pd on oxophilic supports", *ACS Catalysis*, v. 5, pp. 1318-1329.

- DHANDAPANI, B., CLAIR, T. ST., OYAMA, S.T., 1998, “Simultaneous hydrodesulfurization, hydrodeoxygenation, and hydrogenation with molybdenum carbide”, *Applied Catalysis A: General*, v.168, pp. 219-228.
- DI COSIMO, J.I., APESTEGUÍA, C.R., 1998, “Study of the catalyst deactivation in the base-catalyzed oligomerization of acetone”, *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, v. 130, pp. 177-185.
- DI COSIMO, J.I., DÍEZ, V.K., APESTEGUÍA, C.R., 1996, “Base catalysis for the synthesis of α,β -unsaturated ketones from the vapor-phase aldol condensation of acetone”, *Applied Catalysis A: General*, v. 137, pp. 149-166.
- DO, P.T.M., FOSTER, A.J., CHEN, J., LOBO, R.F., 2012, “Bimetallic effects in the hydrodeoxygenation of meta-cresol on γ -Al₂O₃ supported Pt-Ni and Pt-Co catalysts”, *Green Chemistry*, v. 14, pp. 1388-1397.
- DONG, C.Q., ZHANG, Z.F., LU, Q., YANG, Y.P., 2012, “Characteristics and mechanism study of analytical fast pyrolysis of poplar wood”, *Energy Conversion and Management*, v. 57, pp. 49-59.
- EIA, 2017, “Petroleum and other liquids: Analysis and Projections”. Disponível em: <https://www.eia.gov/petroleum/weekly/propane.php#tabs-production-us>.
Acessado em: 16 de Janeiro de 2018.
- ELKASABI, Y., MULLEN, C.A., PIGHINELLI, A.L.M.T., BOATENG, A.A., 2014, “Hydrodeoxygenation of fast-pyrolysis bio-oils from various feedstocks using carbons-supported catalysts”, *Fuel Processing Technology*, v. 123, pp. 11-18.
- ELLIOT, D.C., 2007, “Historical developments in hydroprocessing bio-oils”, *Energy & Fuels*, v. 21, pp. 1792-1815.
- ENGTRAKUL, C., MUKARAKATE, C., STARACE, A.K., MAGRINI, K.A., ROGERS, A.K., YUNG, M.M., 2016, “Effect of ZSM-5 acidity on aromatic

- product selectivity during upgrading of pine pyrolysis vapors”, *Catalysis Today*, v. 269, pp. 175-181.
- EPE, 2014, *Inventário energético de resíduos rurais*. Disponível em: <http://www.epe.gov.br/mercado/Documents/S%C3%A9rie%20Estudos%20de%20Energia/DEA%2015%20-%2014%20-%20%20Invent%C3%A1rio%20Energ%C3%A9tico%20de%20Res%C3%ADduos%20Rurais.pdf>
Acessado em: 10 de Março de 2017.
- FABA, L., DÍAZ, E., ORDÓÑEZ, S., 2014 a, “One-pot aldol condensation and hydrodeoxygenation of biomass-derived carbonyl compounds for biodiesel synthesis”, *ChemSusChem*, v. 7, pp. 2816-2820.
- FABA, L., DÍAZ, E., ORDÓÑEZ, S., 2014 b, “Hydrodeoxygenation of acetone-furfural condensation adducts over alumina-supported noble metal catalysts”, *Applied Catalysis B: Environmental*, v. 160-161, pp. 436-444.
- FANG, H., ZHENG, J., LUO, X., DU, J., ROLDAN, A., LEONI, S., YUAN, Y., 2017, “Product tunable behavior of carbon nanotubes-supported Ni-Fe catalysts for guaiacol hydrodeoxygenation”, *Applied Catalysis A: General*, v. 529, pp. 20-31.
- FENG, R., LIU, S., BAI, P., QIAO, K., WANG, Y., AL-MEGREN, H., ROOD, M.J., YAN, Z., 2014, “Preparation and characterization of γ -Al₂O₃ with rich Brønsted acid sites and its application in the fluid catalytic cracking process”, *The Journal of Physical Chemistry C*, v. 118, pp. 6226-6234.
- FERRARI, A.C., 2007, “Raman spectroscopy of graphene and graphite: Disorder, electron-phonon coupling, doping and nonadiabatic effects”, *Solid State Communications*, v. 143(1-2), pp. 47-57.
- FRANK, B., FRIEDEL, K., GIRGSDIES, F., HUANG, X., SCHLÖGL, R., TRUNSCHKE, A., 2013, “CNT-supported Mo_xC catalysts: Effect of loading and carburization parameters”, *ChemCatChem*, v. 5, pp. 2296-2305.

- GIRISUTA, B., 2007, *Levulinic acid from lignocellulosic biomass*, Tese de D.Sc., University of Groningen, Groningen, Holanda.
- GRAMS, J., NIEWIADOMSKI, M., RUPPERT, A.M., KWAPINSKI, W., 2015, "Influence of Ni catalyst support on the product distribution of cellulose fast pyrolysis vapors upgrading", *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, v. 113, pp. 557-563.
- GOMES, A.C.L., *Beta-Mo₂C/MCM-41 como catalisador de hidrodessulfurização*, Tese de D.Sc., COPPE/UFRJ, Rio de Janeiro, Brasil.
- GONZÁLEZ, C., MARÍN, P., DÍEZ, F.V., ORDÓÑEZ, S., 2015, "Hydrodeoxygenation of acetophenone over supported precious metal catalysts at mild conditions: Process optimization and reaction kinetics", *Energy & Fuels*, v. 29, pp. 8208-8215.
- GOSSELINK, R.W., HOLLAK, S.A.W., CHANG, S.W., VAN HAVEREN, J., DE JONG, K.P., BITTER, J.H., VAN ES, D.S., 2013, "Reaction pathways for the deoxygenation of vegetable oils and related model compounds", *ChemSusChem*, v. 6, pp. 1576-1594.
- HANIF, A., XIAO, T., YORK, A.P.E., SLOAN, J., GREEN, M.L.H., 2002, "Study on the structure and formation mechanism of molybdenum carbides", *Chemistry of Materials*, v. 14, pp. 1009-1015.
- HATTORI, H., ONO, Y., 2015, *Solid acid catalysis _From fundamentals to applications*, 1ª ed. CRC Press Taylor & Francis Group.
- HELLINGER, M., CARVALHO, H.W.P., BAIER S., WANG, D., KLEIST, W., GRUNWALDT, J-D., 2015, "Catalytic hydrodeoxygenation of guaiacol over platinum supported on metal oxides and zeolites", *Applied Catalysis A: General*, v. 490, pp. 181-192.

- HOLLAK, S.A.W., GOSSELINK, R.W., VAN ES, D.S., BITTER, J.H., 2013, “Comparison of tungsten and molybdenum carbide catalysts for the hydrodeoxygenation of oleic acid”, *ACS Catalysis*, v. 3, pp. 2837-2844.
- ITAGAKI, S., MATSUHASHI, N., TANIGUCHI, K., YAMAGUCHI, K., MIZUNO, N., 2014, “Efficient hydrodeoxygenation of ketones, phenols, and ethers promoted by platinum-heteropolyacid bifunctional catalysts”, *Chemistry Letters*, v. 43, pp. 1086-1088.
- JEON, M.J., JEON, J.K., SUH, D.J., PARK, S.H., SA, Y.J., JOO, S.H., PARK, Y.K., 2013, “Catalytic pyrolysis of biomass components over mesoporous catalysts using Py-GC/MS”, *Catalysis Today*, v. 204, pp. 170-178.
- JIN, S., XIAO, Z., LI, C., CHEN, X., WANG, L., XING, J., LI, W., LIANG, C., 2014, “Catalytic hydrodeoxygenation of anisole as lignin model compound over supported nickel catalysts”, *Catalysis Today*, v. 234, pp. 125-132.
- KAEWPENGKROW, P., ATONG, D., SRICHAROENCHAikul, V., 2014 a, “Catalytic upgrading of pyrolysis vapors from Jatropha wastes using alumina, zirconia and titania based catalysts”, *Bioresource Technology*, v. 163, pp. 262-269.
- KAEWPENGKROW, P., ATONG, D., SRICHAROENCHAikul, V., 2014 b, “Effect of Pd, Ru, Ni and ceramic supports on selective deoxygenation and hydrogenation of fast pyrolysis Jatropha residue vapors”, *Renewable Energy*, v. 65, pp. 92-101.
- KAMM, B., KAMM, M., GRUBER, P.R., KROMUS, S., 2006, “Biorefinery Systems – An Overview”. In: KAMM, B., KAMM, M., GRUBER, P.R. *Biorefineries – Industrial Processes and Products: Status Quo and Future Directions* – vol. 1, 1^a ed, capítulo 1, Weinheim, Alemanha, WILEY-VCH.

- KELKAR, C.P., SCHUTZ, A.A., 1998, "Efficient hydrotalcite-based catalyst for acetone condensation to α -isophorone – Scale up aspects and process development", *Applied Clay Science*, v. 13, pp. 417-432.
- KOICHUMANOVA, K., VIKLA, A.K.K., DE VLIEGER, D.J.M., SESHAN, K., MOJET, B.L., LEFFERTS, L., 2013, "Towards stable catalysts for aqueous phase conversion of ethylene glycol for renewable hydrogen", *ChemSusChem*, v. 6, pp. 1717-1723.
- KONG, X., LAI, W., TIAN, J., LI, Y., YAN, X., CHEN, L., 2013, "Efficient hydrodeoxygenation of aliphatic ketones over an alkali-treated Ni/HZSM-5 catalyst", *ChemCatChem*, v. 5, pp. 2009-2014.
- KLEMM, D., HEUBLEIN, B., FINK, H.P., BOHN, H., 2005, "Cellulose: Fascinating biopolymer and sustainable raw material", *Angewandte Chemie International Edition*, v. 44, pp. 3358-3393.
- LAURENT, E., DELMON, B., 1994, "Study of the hydrodeoxygenation of carbonyl, carboxylic and guaiacyl groups over sulfide CoMo/ γ -Al₂O₃ and NiMo/ γ -Al₂O₃ catalysts. I – Catalytic reaction schemes", *Applied Catalysis A: General*, v. 109, pp. 77-96.
- LEE, W-S., WANG, Z., WU, R.J., BHAN, A., 2014, "Selective vapor-phase hydrodeoxygenation of anisole to benzene on molybdenum carbide catalysts", *Journal of Catalysis*, v. 319, pp. 44-53.
- LEE, C.R., YOON, J.S., SUH, Y.W., CHOI, J.W., HA, J.M., SUH, D.J., PARK, Y.K., 2012, "Catalytic roles of metals and supports on hydrodeoxygenation of lignin monomer guaiacol", *Catalysis Communications*, v. 17, pp. 54-58.
- LEE, J.S., OYAMA, S.T., BOUDART, M., 1987, "Molybdenum carbide catalysts: I. Synthesis of unsupported powders", *Journal of Catalysis*, vol. 106, pp. 125-133.

- LENG, S., WANG, X., HE, X., LIU, L., LIU, Y., ZHONG, X., ZHUANG, G., WANG, J., 2013, “NiFe/ γ -Al₂O₃: A universal catalyst for the hydrodeoxygenation of bio-oil and its model compounds”, *Catalysis Communications*, v. 41, pp. 34-37.
- LEVENSPIEL, O., 1999, *Chemical Reaction Engineering*, 3^a ed. New York: John Wiley & Sons, Inc.
- LEVY, R. B., BOUDART, M., 1973, “Platinum-like behavior of tungsten carbide in surface catalysis”, *Science*, v. 181, pp 547-549.
- LIU, C., TRANCA, I., SANTEN, R.A., HENSEN, E.J.M., PIDKO, E.A., 2017, “Scaling relations for acidity and reactivity of zeolites”, *The Journal of Physical Chemistry C: Nanomater Interfaces*, v. 121, pp. 23520-23530.
- LORENZETTI, C., CONTI, R., FABBRI, D., YANIK, J., 2016, “A comparative study on the catalytic effect of H-ZSM5 on upgrading of pyrolysis vapors derived from lignocellulosic and proteinaceous biomass”, *Fuel*, v. 166, pp. 446-452.
- LU, Q., YANG, X.C., DONG, C.Q., ZHANG, Z.F., ZHANG, X.M., ZHU, X.F., 2011, “Influence of pyrolysis temperature and time on the cellulose fast pyrolysis products: Analytical Py-GC/MS study”, *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, v. 92, pp. 430-438.
- MA, R., CUI, K., YANG, L., MA, X., LI, Y., 2015, “Selective Catalytic conversion of guaiacol to phenols over a molybdenum carbide catalyst”, *Chemical Communications*, v. 51, pp. 10299-10301.
- MA, Y., GUAN, G., PHANTHONG, P., HAO, X., HUANG, W., TSUTSUMI, A., KUSAKABE, K., ABUDULA, A., 2014, “Catalytic activity and stability of nickel-modified molybdenum carbide catalysts for steam reforming of methanol”, *The Journal of Physical Chemistry C*, v. 118, pp. 9485-9496.

- MAI, E. F., 2015, *Hidrogenação do ácido levulínico a gama-valerolactona empregando carbeto de molibdênio suportado*, Tese de D.Sc., COPPE/UFRJ, Rio de Janeiro, Brasil.
- MAI, E.F., MACHADO, M.A., DAVIES, T.E., LOPEZ-SANCHEZ, J.A., TEIXEIRA DA SILVA, V., 2014, "Molybdenum carbide nanoparticles within carbon nanotubes as superior catalysts for gamma-valerolactone production via levulinic acid hydrogenation", *Green Chemistry*, v. 16, pp. 4092-4097.
- MARTIN, D., DUPREZ, D., 1997, "Evaluation of the acid-base surface properties of several oxides and supported metal catalysts by means of model reactions", *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, v. 118, pp. 113-128.
- MARTÍNEZ, N., GARCÍA, R., FIERRO, J.L., WHEELER, C., AUSTIN, R.N., GALLAGHER, J.R., MILLER, J.T., KRAUSE, T.R., ESCALONA, N., SEPÚLVEDA, C., 2016, "Effect of Cu addition as a promoter on Re/SiO₂ catalysts in the hydrodeoxygenation of 2-methoxyphenol as a model bio oil compound", *Fuel*, v. 186, pp. 112-121.
- MOORE, C.M., JENKINS, R.W., JANICKE, M.T., KUBIC, W.L., POLIKARPOV, E., SEMELSBERGER, T.A., SUTTON, A.D., 2016, "Synthesis of acetone-derived C₆, C₉, and C₁₂ carbon scaffolds for chemical and fuel applications", *ChemSusChem Communications*, v. 9, pp. 3382-3386.
- MORTENSEN, P.M., DE CARVALHO, H.W.P., GRUNWALDT, J.-D., JENSEN, P.A., JENSEN, A.D., 2015, "Activity and stability of Mo₂C/ZrO₂ as catalyst for hydrodeoxygenation of mixtures of phenol and 1-octanol", *Journal of Catalysis*, v. 328, pp. 208-215.
- MORTENSEN, P.M., GRUNWALDT, J.D., JENSEN, P.A., JENSEN, A.D., 2013, "Screening of catalysts for hydrodeoxygenation of phenol as a model compound for bio-oil", *ACS Catalysis*, v. 3, pp. 1774-1785.

- MORTENSEN, P.M., GRUNWALDT, J.D., JENSEN, P.A., KNUDSEN, K.G., JENSEN, A.D., 2011, "A review of catalytic upgrading of bio-oil to engine fuels", *Applied Catalysis A: General*, v. 407, pp. 1-19.
- MOULIJN, J. A., DIEPEN, A. E., KAPTEIJN, F., 2001, "Catalyst Deactivation: Is it Predictable? What to do?", *Applied Catalysis A: General*, v. 212, pp. 3-16.
- MUKARAKATE, C., ZHANG, X., STANTON, A.R., ROBICHAUD, D.J., CIESIELSKI, P.N., MALHOTRA, K., DONOHOE, B.S., GJERSING, E., EVANS, R.J., HEROUX, D.S., RICHARDS, R., IISA, K., NIMLOS, M.R., 2014, "Real-time monitoring of the deactivation of HZSM-5 during upgrading of pine pyrolysis vapors", *Green Chemistry*, v. 16, pp. 1444-1461.
- MULEY, P.D., HENKEL, C.E., AGUILAR, G., KLASSON, K.T., BOLDOR, D., 2016, "Ex situ thermo-catalytic upgrading of biomass pyrolysis vapors using a travelling wave microwave reactor", *Applied Energy*, v. 183, pp. 995-1004.
- NAGAI, M., TOMINAGA, H., OMI, S., 2000, "CO adsorption on molybdenum carbides and molecular simulation", *Langmuir*, v. 16, pp. 10215-10220.
- NAQVI, S.R., UEMURA, Y., YUSUP, S., SUGIURA, Y., NISHIYAMA, N., 2015, "In situ catalytic fast pyrolysis of paddy husk pyrolysis vapors over MCM-22 and ITQ-2 zeolites", *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, v. 114, pp. 32-39.
- NEWMAN, C., ZHOU, X., GOUNDIE, B., GHAMPSON, I.T., POLLOCK, R.A., ROSS, Z., WHEELER, M.C., MEULENBERG, R.W., AUSTIN, R.N., FREDERICK, B.G., 2014, "Effects of support identity and metal dispersion in supported ruthenium hydrodeoxygenation catalysts", *Applied Catalysis A: General*, v. 477, pp. 64-74.
- NEYLON, M.K., CHOI, S., KWON, H., CURRY, K.E., THOMPSON, L.T., 1999, "Catalytic properties of early transition metal nitrides and carbides: n-butane

hydrogenolysis, dehydrogenation and isomerization”, *Applied Catalysis A: General*, v. 183, pp. 253-263.

NGUYEN, T.S., ZABETI, M., LEFFERTS, L., BREM, G., SESHAN, K., 2013, “Conversion of lignocellulosic biomass to green fuel oil over sodium based catalysts”, *Bioresource Technology*, v. 142, pp. 353-360.

NIMMANWUDIPONG, T., AYDIN, C., LU, J., RUNNEBAUM, R.C., BRODWATER, K.C., BROWNING, N.D., BLOCK, D.E., GATES, B.C., 2012, “Selective hydrodeoxygenation of guaiacol catalyzed by platinum supported on magnesium oxide”, *Catalysis Letters*, v. 142, pp. 1190-1196.

OYAMA, S.T., 1996, "Introduction to the chemistry of transition metal carbides and nitrides". In: OYAMA, S. T. (ed), *The Chemistry of Transition Metal Carbides and Nitrides*, 1 ed, Chapter 1, Glasgow, UK, Blackie Academic & Professional.

OYAMA, S.T., 1992, “Preparation and catalytic properties of transition metal carbides and nitrides”, *Catalysis Today*, v. 15, pp. 179-200.

PANOV, A.G., FRIPIAT, J.J., 1998, “Acetone condensation reaction on acid catalysts”, *Journal of Catalysis*, v. 178, pp. 188-197.

PANG, M., LIU, C., XIA, W., MUHLER, M., LIANG, C., 2012, “Activated carbon supported molybdenum carbides as cheap and highly efficient catalyst in the selective hydrogenation of naphthalene to tetralin”, *Green Chemistry*, v. 14, pp. 1272.

PARK, H.J., JEON, J-K., SUH, D.J., SUH, Y-W., HEO, H.S., PARK, Y-K., 2011, “Catalytic vapor cracking for improvement of bio-Oil quality”, *Catalysis Surveys from Asia*, v. 15, pp. 161-180.

- PATEL, M.A., BALDANZA, M.A.S., TEIXEIRA DA SILVA, V., BRIDGWATER, A.V., 2013, "In situ catalytic upgrading of bio-oil supported molybdenum carbide", *Applied Catalysis A: General*, v. 458, pp. 48-54.
- PATTIYA, A., SUKKASI, S., GOODWIN, V., 2012, "Fast pyrolysis of sugarcane and cassava residues in a free-fall reactor", *Energy*, v. 44, pp. 1067-1077.
- PHAM, T.N., SOOKNOI, T., CROSSLEY, S.P., RESASCO, D.E., 2013, "Ketonization of carboxylic acid: Mechanisms, catalysts, and implications for biomass conversion", *ACS Catalysis*, v. 3, pp. 2456-2473.
- PHOLJAROEN, B., LI, N., YANG, J., LI, G., WANG, W., WANG, A., CONG, Y., WANG, X., ZHANG, T., 2014, "Production of renewable jet fuel range branched alkanes with xylose and methyl isobutyl ketone", *Industrial & Engineering Chemistry Research*, v. 53, pp. 13618-13625.
- PIERSON, O.P., 1996, "Handbook of Refractory Carbides and Nitrides", Westwood, NJ, USA, Noyes Publications (np).
- PRASOMSRI, T., SHETTY, M., MURUGAPPAN, K., ROMÁN-LESHKOV, Y., 2014, "Insights into the catalytic activity and surface modification of MoO₃ during the hydrodeoxygenation of lignin-derived model compounds into aromatic hydrocarbons under low hydrogen pressures", *Energy & Environmental Science*, v. 7, pp. 2660-2669.
- PRASOMSRI, T., NIMMANWUDIPONG, T., ROMAN-LESHKOV, Y., 2013, "Effective hydrodeoxygenation of biomass-derived oxygenates into unsaturated hydrocarbons by MoO₃ using low H₂ pressures", *Energy & Environmental Science*, v. 6, pp. 1732-1738.
- RAHZANI, B., SAIDI, M., RAHIMPOUR, H.R., GATES, B.C., RAHIMPOUR, M.R., 2017, "Experimental investigation of upgrading of lignin-derived bio-oil

- component anisole catalyzed by carbon nanotube-supported molybdenum”, *Royal Society of Chemistry Advances*, v. 7, pp. 10545-10556.
- RAMANATHAN, S., OYAMA, S. T., 1995, “New catalysts for hydroprocessing: Transition metal carbides and nitrides”, *Journal of Physical Chemistry*, v. 99, pp. 16365-16372.
- REN, H., YU, W., SALCICCIOLI, M., CHEN, Y., HUANG, Y., XIONG, K., VLACHOS, D.G., CHEN, J.G., 2013, “Selective hydrodeoxygenation of biomass-derived oxygenates to unsaturated hydrocarbons using molybdenum carbides catalysts”, *ChemSusChem*, v. 6, pp. 798-801.
- RESASCO, D.E., CROSSLEY, S.P., 2014, “Implementation of concepts derived from model compound studies in the separation and conversion of bio-oil to fuel”, *Catalysis Today*, v. 257, pp. 185-199.
- RESENDE, F.L.P., 2016, “Recent advances on fast hydropyrolysis of biomass”, *Catalysis Today*, v. 269, pp. 148-155.
- RIBEIRO, F.H., BETTA, R.A.D., BOUDART, M., BAUMGARTNER, J., IGLESIA, E., 1991, “Reactions of neopentane, methylcyclohexane and 3,3-dimethylpentane on tungsten carbides: The effect of surface oxygen on reaction pathways”, *Journal of Catalysis*, v. 130, pp. 86-105.
- RINALDI, R., SCHÜTH, F., 2009, “Design of solid catalysts for the conversion of biomass”, *Energy e Environmental Science*, v. 2, pp. 610-626.
- ROCHA, A.S., ROCHA, A.B., TEIXEIRA DA SILVA, V., 2010, “Benzene adsorption on Mo₂C: A theoretical and experimental study”, *Applied Catalysis A: General*, v. 379, pp. 54-60.
- RUDDY, D.A., SCHAIDLE, J.A., FERRELL III, J.R., WANG, J., MOENS, L., HENSLEY, J.E., 2014, “Recent advances in heterogenous catalysts for bio-oil

upgrading via ‘ex situ catalytic fast pyrolysis’: catalyst development through the study of model compounds”, *Green Chemistry*, v. 16, pp. 454-490.

SAIDI, M., RAHZANI, B., RAHIMPOUR, M.R., 2017, “Characterization and catalytic properties of molybdenum supported on nano gamma Al_2O_3 for upgrading of anisole model molecule”, *Chemical Engineering Journal*, v. 319, pp. 143-154.

SANTHANAM, A. T., 1996, "Application of transition metal carbides and nitrides in industrial tools". In: OYAMA, S. T. (ed), *The Chemistry of Transition Metal Carbides and Nitrides*, 1 ed, Chapter 2, Glasgow, UK, Blackie Academic & Professional.

SANTILLAN-JIMENEZ, E., PERDU, M., PACE, R., MORGAN, T., CROCKER, M., 2015, “ Activated carbon, carbon nanofiber and carbon nanotube supported molybdenum carbide catalysts for the hydrodeoxygenation of guaiacol”, *Catalysts*, v. 5, pp. 424-441.

SCHAILDLE, J.A., BLACKBURN, J., FARBEROW, C.A., NASH, C., STEIRER, K.X., CLARK, J., ROBICHAUD, D.J., RUDDY, D.A., 2016, “Experimental and computational investigation of acetic acid deoxygenation over oxophilic molybdenum carbide: Surface chemistry and active site identity”, *ACS Catalysis*, v. 6, pp. 181-1197.

SCHWAAB, M., PINTO, J.C., 2007, *Análise de Dados Experimentais I: Fundamentos de Estatística e Estimação de Parâmetros*, 1ª ed. E-papers Serviços Editoriais.

SCHWARTZ, V., TEIXEIRA DA SILVA, V., OYAMA, S.T., 2000, “Push-pull mechanism of hydrodenitrogenation over carbide and sulfide catalysts”, *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, v. 163, pp. 251-268.

SEHESTED, J., JACOBSEN, C.L.H., ROKNI, S., ROSTRUP-NIELSEN, J.R., 2002, “Activity and stability of molybdenum carbide as a catalyst for CO_2 reforming”, *Journal of Catalysis*, v. 201, pp. 206-212.

- SERRANO-RUIZ, J.C., PINEDA, A., BALU, A.M., LUQUE, R., CAMPELO, J.M., ROMERO, A.A., RAMOS-FERNÁNDEZ, J.M., 2012, “Catalytic transformations of biomass-derived acids into advanced biofuels”, *Catalysis Today*, v. 195, pp. 162-168.
- SERRANO-RUIZ, J.C., DUMESIC, J.A., 2011, “Catalytic routes for the conversion of biomass into liquid hydrocarbon transportation fuels”, *Energy & Environmental Science*, v. 4, pp. 83-99.
- SHETTY, M., MURUGAPPAN, K., PRASOMSRI, T., GREEN, W.H., ROMÁN-LESHKOV, Y., 2015, “Reactivity and stability investigation of supported molybdenum oxide catalysts for the hydrodeoxygenation (HDO) of m-cresol”, *Journal of Catalysis*, v. 331, pp. 86-97.
- SOLOMONS, T.W.G., FRYHLE, C.B., 2004, *Organic Chemistry*, 8^a ed. John Wiley & Sons, Inc.
- SOUSA, L. A., 2013, *Hidrotratamento de óleo de girassol e ácidos graxos utilizando carbeto de molibdênio suportado*, Tese de D.Sc., COPPE/UFRJ, Rio de Janeiro, Brasil.
- SOUSA, L.A., ZOTIN, J.L., TEIXEIRA DA SILVA, V., 2012, “Hydrotreatment of sunflower oil using supported molybdenum carbide”, *Applied Catalysis A: General*, v. 449, pp. 105-111.
- SOUSA, L. A., 2009, *Hidrotratamento de óleo de girassol empregando carbeto de molibdênio suportado alumina*, Dissertação de M.Sc., COPPE/UFRJ, Rio de Janeiro, Brasil.
- STELLWAGEN, D.R., BITTER, J.H., 2015, “Structure–performance relations of molybdenum and tungsten carbide catalysts for deoxygenation”, *Green Chemistry*, v. 17, pp. 582-593.

- SULLIVAN, M.M., BHAN, A, 2016, “Acetone hydrodeoxygenation over bifunctional metallic-acidic molybdenum carbide catalysts”, *ACS Catalysis*, v. 6, pp. 1145-1152.
- SUTTON, A.D., WALDIE, F.D., WU, R., SCHLAF, M., SILKS III, L.A., GORDON, J.C., 2013, “The hydrogenation of bioderived furans into alkanes”, *Nature Chemistry*, v. 5, pp. 428-432.
- SWAIN, P.K., DAS, L.M., NAIK, S.N., 2011, “Biomass to liquid: A prospective challenge to research and development in 21st century”, *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, v.15, pp. 4917-4933.
- TREACY, D., ROSS, J.R.H., 2004, “Carbon dioxide reforming of methane over supported molybdenum carbide catalysts”, *Studies in Surface Science and Catalysis*, v.147, pp. 193-198.
- TRIPPE, F., FRÖHLING, M., SCHULTMANN, F., STAHL, R., HENRICH, E., 2011, “Techno-economic assessment of gasification as a process step within biomass-to-liquid (BTL) fuel and chemicals production”, *Fuel Processing Technology*, v. 92, pp. 2169-2184.
- VASSILEV, S.V., BAXTER, D., ANDERSEN, L.K., VASSILEVA, C.G., MORGAN, T.J., 2012, “An overview of the organic and inorganic phase composition of biomass”, *Fuel*, v. 94, pp. 1-33.
- VERMA, M., GODBOUT, S., BRAR, S.K., SOLOMATNIKOVA, O., LEMAY, S.P., LAROUCHE, J.P., 2011, “Biofuels production from biomass by thermochemical conversion technologies”, *International Journal of Chemical Engineering*, v. 2012, p. 1-18.
- VICHAPHUND, S., AHT-ONG, D., SRICHAROENCHAUKUL, V., ATONG, D., 2014, “Catalytic upgrading pyrolysis vapors of Jatropha waste using metal promoted

- ZSM-5 catalysts: An analytical PY-GC/MS”, *Renewable Energy*, v. 65, pp. 70-77.
- VOLPE, L., BOUDART, M., 1985, “Compounds of molybdenum and tungsten with high specific area: II. Carbides”, *Journal of Solid State Chemistry*, vol. 59, pp. 348-356.
- WAN, H., CHAUDHARI, R.V., SUBRAMANIAM, B., 2012, “Aqueous phase hydrogenation of acetic acid and its promotional effect on p-cresol hydrodeoxygenation”, *Energy & Fuels*, v. 27, pp. 487-493.
- WANG, L., LI, C., JIN, S., LI, W., LIANG, C., 2014, “Hydrodeoxygenation of dibenzofuran over SBS-15 supported Pt, Pd, and Ru catalysts”, *Catalysis Letters*, v. 144, pp. 809-816.
- WEST, R.M., KUNKES, E.L., SIMONETTI, D.A., DUMESIC, J.A., 2009, “Catalytic conversion of biomass-derived carbohydrates to fuels and chemicals by formation and upgrading of mono-functional hydrocarbon intermediates”, *Catalysis Today*, v. 147, pp. 115-125.
- WEST, R., LIU, Z.Y., PETER, M., DUMESIC, J.A., 2008, “Liquid alkanes with targeted molecular weights from biomass-derived carbohydrates”, *ChemSusChem*, v. 1, pp. 417-424
- WITSUTHAMMAKUL, A., SOOKNOI, T., 2015, “Selective hydrodeoxygenation of bio-oil derived products: ketones to olefins”, *Catalysis Science & Technology*, v. 5, pp. 3639-3648.
- XIA, Q-N., CUAN, Q., LIU, X-H., GONG, X-Q., LU, G-Z., WANG, Y-Q., 2014, “Pd/NbOPO₄ multifunctional catalyst for the direct production of liquid alkanes from aldol adducts of furans”, *Angewandte Chemie*, v.53, pp. 9755-9760.

- XIAO, T., YORK, A.P.E., WILLIAMS, V.C., AL-MEGREM, H., HANIF, A., ZHOU, X., GREEN, M.L.H., 2000, "Preparation of molybdenum carbides using butane and their catalytic performance", *Chemistry of Materials*, v. 12, pp. 3896-3905.
- XIU, S., SHAHBAZI, A., 2012, "Bio-oil production and upgrading research: A review", *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, v. 16, pp. 4406-4414.
- YANG, J., LI, N., LI, L., WANG, W., LI, L., WANG, A., WANG, X., CONG, Y., ZHANG, T., 2014, "Synthesis of diesel and jet fuel range alkanes with furfural and ketones from lignocellulose under solvent free conditions", *Green Chemistry*, v. 16, pp. 4879-4884.
- YANG, J., LI, N., LI, G., WANG, W., WANG, A., WANG, X., CONG, Y., ZHANG, T., 2013, "Solvent-free synthesis of C10 and C11 branched alkanes from furfural and methyl isobutyl ketone", *ChemSusChem*, v. 6, pp. 1149-1152.
- YANG, S.M., WU, Y.M., 2000, "One step synthesis of methyl isobutyl ketone over palladium supported on AlPO₄-11 and SAPO-11", *Applied Catalysis A: General*, v. 192, pp. 211-220.
- ZABETI, M., NGUYEN, T.S., LEFFERTS, L., HEERES, H.J., SESHAN, K., 2012, "In situ catalytic pyrolysis of lignocellulose using alkali-modified amorphous silica alumina", *Bioresource Technology*, v. 118, pp. 374-381.
- ZAKI, M.I., HASAN, M.A., PASUPULETY, L., 2001, Surface reactions of acetone on Al₂O₃, TiO₂, ZrO₂, and CeO₂: IR spectroscopic assessment of impacts of the surface acid-base properties", *Langmuir*, v. 17, pp. 768-774.
- ZHANG, W., ZHANG, Y., ZHAO, L., WEI, W., 2010, "Catalytic activities of NiMo carbide supported on SiO₂ for the hydrodeoxygenation of ethyl benzoate, acetone, and acetaldehyde", *Energy & Fuels*, v. 24, pp. 2052-2059.

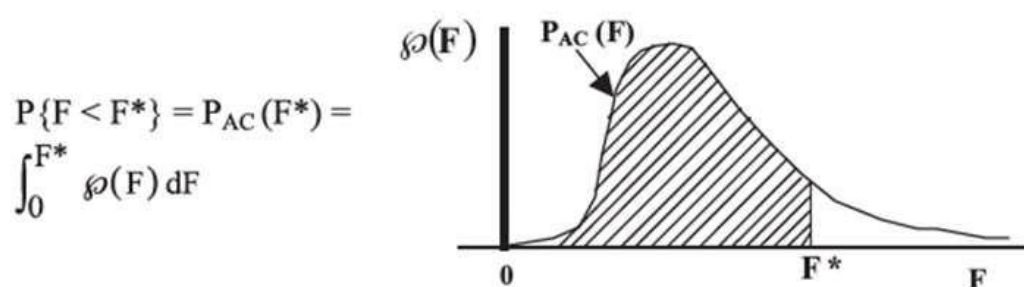
- ZHAO, C., HE, J., LEMONIDOU, A.A., LI, X., LERCHER, J.A., 2011, "Aqueous-phase hydrodeoxygenation of bio-derived phenols to cycloalkanes", *Journal of Catalysis*, v. 280, pp. 8-16.
- ZHAO, C., KOU, Y., LEMONIDOU, A.A., LI, X., LERCHER, J.A., 2009, "Highly selective catalytic conversion of phenolic bio-oil to alkanes", *Angewandte Chemie*, v. 48, pp. 3987-3990.
- ZHOU, L., LIU, Z., LIU, Y., ZHANG, Y., WANG, J., 2013, "N-Tosylhydrazine-mediated deoxygenative hydrogenation of aldehydes and ketones catalyzed by Pd/C", *Tetrahedron*, v. 69, pp. 6083-6087.
- ZHU, X., LOBBAN, L.L., MALLINSON, R.G., RESASCO, D.E., 2011, "Bifunctional transalkylation and hydrodeoxygenation of anisole over Pt/HBeta catalyst", *Journal of Catalysis*, v. 281, pp. 21-29.

ANEXO A

Tabela para teste F de Fischer

A Figura Ax.1 apresenta os valores do parâmetro F do teste de Fischer para um nível de confiança de 95 %.

A Distribuição F - $P_{AC}(F^*) = 0.95$



$\begin{matrix} v_1 \\ \backslash \\ v_2 \end{matrix}$	1	2	3	4	5	6	7
1	161.45	199.50	215.71	224.58	230.16	233.99	236.77
2	18.513	19.000	19.164	19.247	19.296	19.330	19.353
3	10.1280	9.5521	9.2766	9.1172	9.0135	8.9406	8.8867
4	7.7086	6.9443	6.5914	6.3882	6.2561	6.1631	6.0942
5	6.6079	5.7861	5.4095	5.1922	5.0503	4.9503	4.8759
6	5.9874	5.1433	4.7571	4.5337	4.3874	4.2839	4.2067
7	5.5914	4.7374	4.3468	4.1203	3.9715	3.8660	3.7870
8	5.3177	4.4590	4.0662	3.8379	3.6875	3.5806	3.5005
9	5.1174	4.2565	3.8625	3.6331	3.4817	3.3738	3.2927

APÊNDICE A

Cromatogramas típicos

1) Cromatograma típico da carga reacional empregada na reação de hidrodesoxigenação da acetona.

O cromatograma da carga reacional contendo acetona ($p_a = 0,33$ atm) e hidrogênio ($p_{H_2} = 0,67$ atm) é apresentado na Figura A.1.

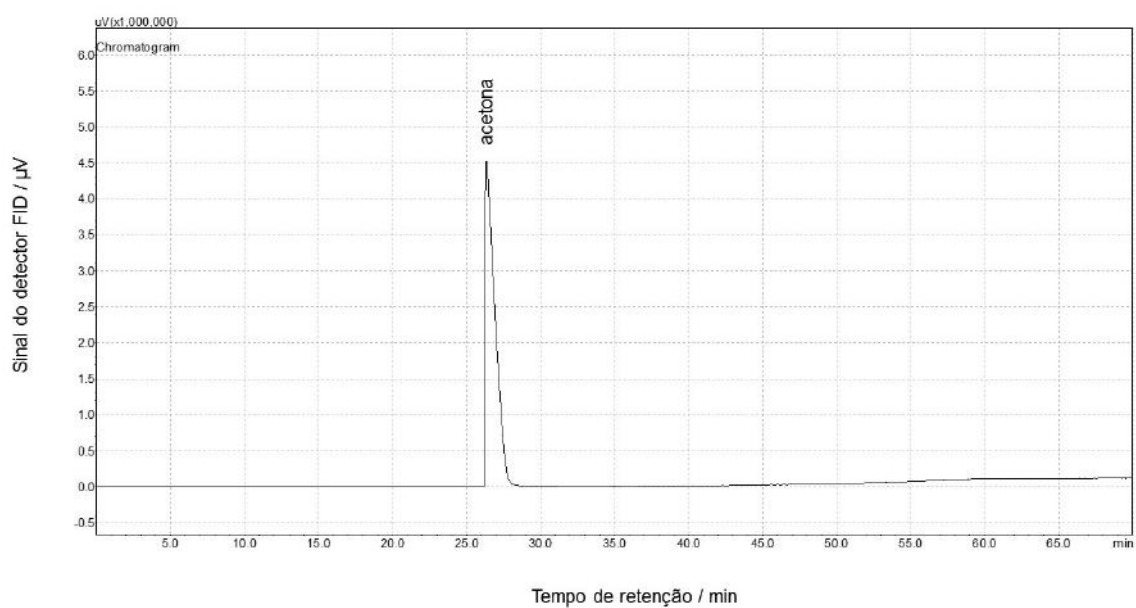


Figura A.1. Cromatograma típico da carga reacional empregada na reação de HDO da acetona.

2) Cromatogramas típicos dos produtos da reação de hidrodessoxigenação da acetona.

Os cromatogramas típicos dos produtos da reação de hidrodessoxigenação da acetona obtidos para os catalisadores Mo_2C mássico, $\text{Mo}_2\text{C}/\text{Al}_2\text{O}_3$, $\text{Mo}_2\text{C}/\text{ZrO}_2$ e $\text{Mo}_2\text{C}/\text{MgO}$ na temperatura de reação de 200 °C e tempo de contato de 0,10 h são apresentados a partir da Figura A.2 até a Figura A.5.

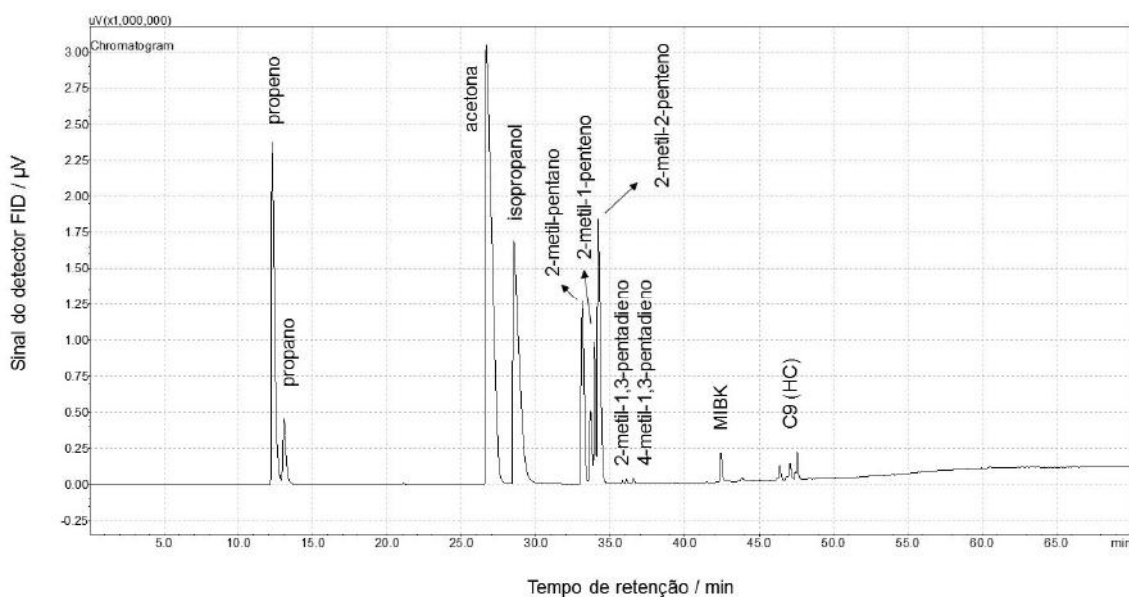


Figura A.2. Cromatograma típico dos produtos de reação obtido após 5 minutos de teste catalítico para a amostra Mo_2C mássico ($T = 200$ °C, $P = 1$ atm e $W/\text{Fa}0 = 0,10$ h).

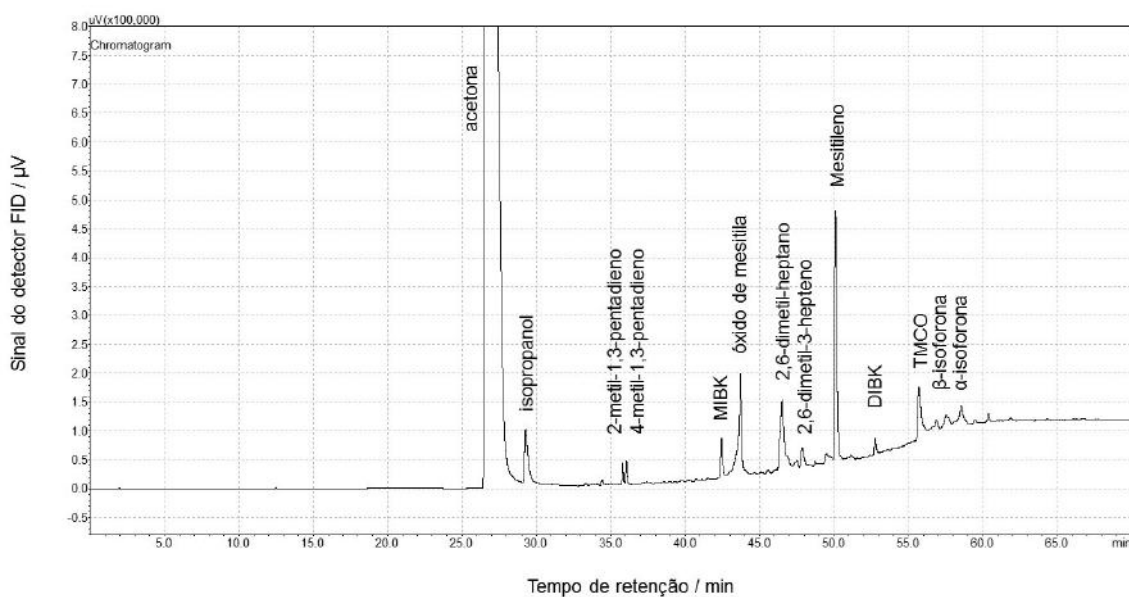


Figura A.2. Cromatograma típico dos produtos de reação obtido após 5 minutos de teste catalítico para a amostra $\text{Mo}_2\text{C}/\text{Al}_2\text{O}_3$ ($T = 200$ °C, $P = 1$ atm e $W/\text{Fa}0 = 0,10$ h).

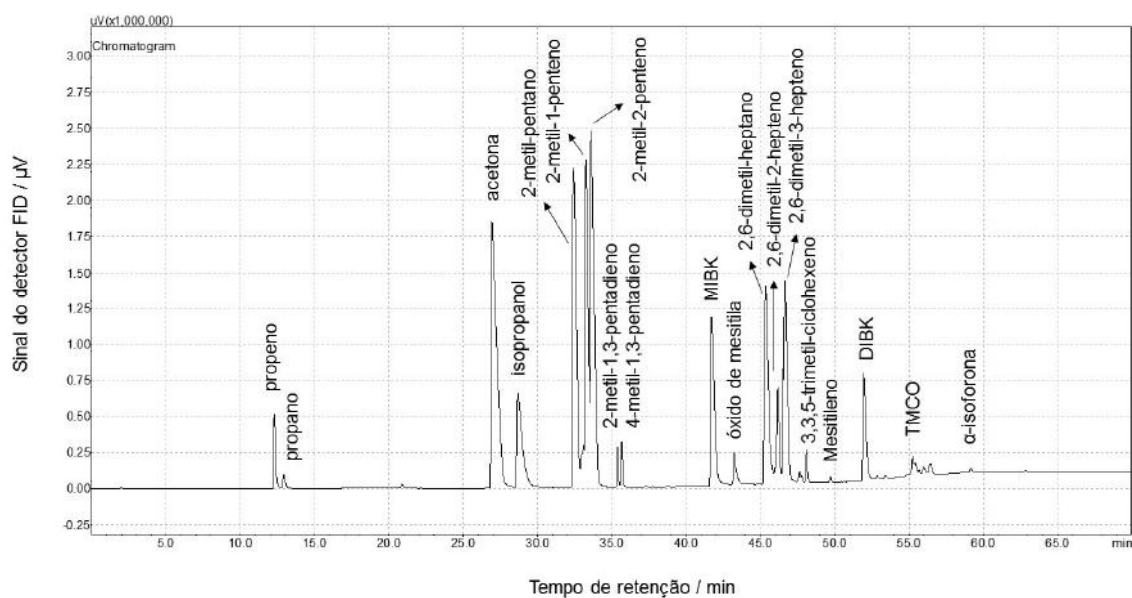


Figura A.4. Cromatograma típico dos produtos de reação obtido após 5 minutos de teste catalítico para a amostra $\text{Mo}_2\text{C}/\text{ZrO}_2$ ($T = 200^\circ\text{C}$, $P = 1\text{ atm}$ e $W/F_{a0} = 0,10\text{ h}$).

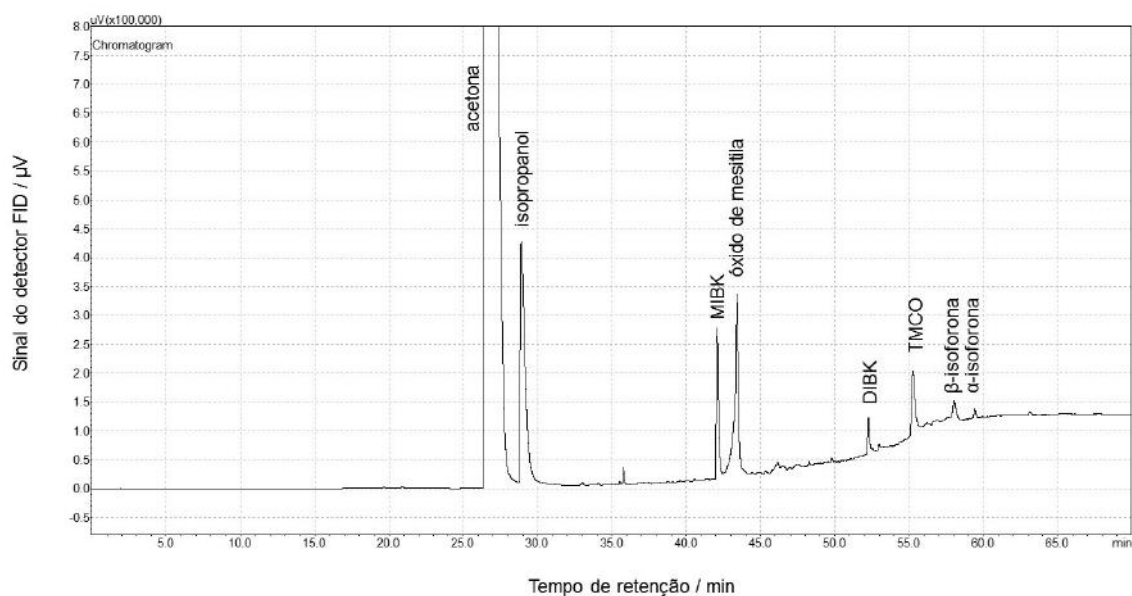


Figura A.5. Cromatograma típico dos produtos de reação obtido após 5 minutos de teste catalítico para a amostra $\text{Mo}_2\text{C}/\text{MgO}$ ($T = 200^\circ\text{C}$, $P = 1\text{ atm}$ e $W/F_{a0} = 0,10\text{ h}$).

APÊNDICE B

Fator de resposta teórico: Cálculo do número de carbonos efetivos

O cálculo dos fatores de resposta cromatográficos empregados nesta Tese para os compostos observados na reação de hidrodessoxigenação da acetona foi baseado na teoria do número de carbonos efetivos, onde valores são atribuídos a cada tipo de átomo de carbono e oxigênio presentes na estrutura molecular do composto. A Tabela B.1. apresenta os valores conferidos a cada átomo dos compostos e a metodologia de cálculo empregada.

Tabela B.1. Determinação dos fatores de resposta (F.R.) teóricos de cada composto observado nos testes catalíticos de HDO da acetona com base na teoria do número de carbonos efetivos.

Compostos	Quantidade de átomos por composto					F.R. ^a	F.R. _{ACT} ^b
	C				O		
	alifático	aromático	olefínico	carbonila	álcool secundário		
Acetona	2	-	-	1	-	2	1,000
Isopropanol	3	-	-	-	1	2,25	1,125
Propeno	1	-	2	-	-	2,9	1,450
Propano	3	-	-	-	-	3	1,500
Isobuteno	2	-	2	-	-	3,9	1,950
Óxido de mesitila	3	-	2	1	-	4,9	2,450
MIBK	5	-	-	1	-	5	2,500
MIBA	6	-	-	-	1	5,25	2,625
C6 (HC)							
2-metil-pentano	6	-	-	-	-	6	
4-metil-2-penteno ^c	4	-	2	-	-	5,9	
4-metil-1,3-pentadieno ^d	2	-	4	-	-	5,8	
Média						5,9	2,950
Forona	4	-	4	1	-	7,8	3,900
Isoforona	6	-	2	1	-	7,9	3,950
TMCO	8	-	-	1	-	8	4,000
Mesitileno	3	6	-	-	-	9	4,500
DIBK	8	-	-	1	-	8	4,000
C9 (HC)							
2,6-dimetil-heptano	9	-	-	-	-	9	
2,6-dimetil-3-hepteno ^e	7	-	2	-	-	8,9	
2,6-dimetil-2,4-heptadieno	5	-	4	-	-	8,8	
3,3,5-trimetil-ciclohexeno	7	-	2	-	-	8,9	
Média						8,9	4,450

^a F.R. = C_{alifático}*1 + C_{aromático}*1 + C_{olefínico}*0,95 + C_{carbonila}*0 + O_{álcool secundário}*(-0,75)

^b F.R._{ACT} = F.R. (composto) / F.R. (acetona)

^c Representante de: 4-metil-2-penteno, 2-metil-2-penteno e 1-metil-1-penteno

^d Representante de: 2-metil-1,3-pentadieno

^e Representante de: 2,6-dimetil-2-hepteno

APÊNDICE C

Evolução dos perfil de formação de eteno durante o TPC realizado a 1000 °C

A Figura C.1 apresenta o perfil de formação do eteno ($m/z = 27$) obtido durante o TPC a 1000 °C das amostras suportadas $\text{MoO}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$, $\text{MoO}_3/\text{ZrO}_2$ e MoO_3/MgO .

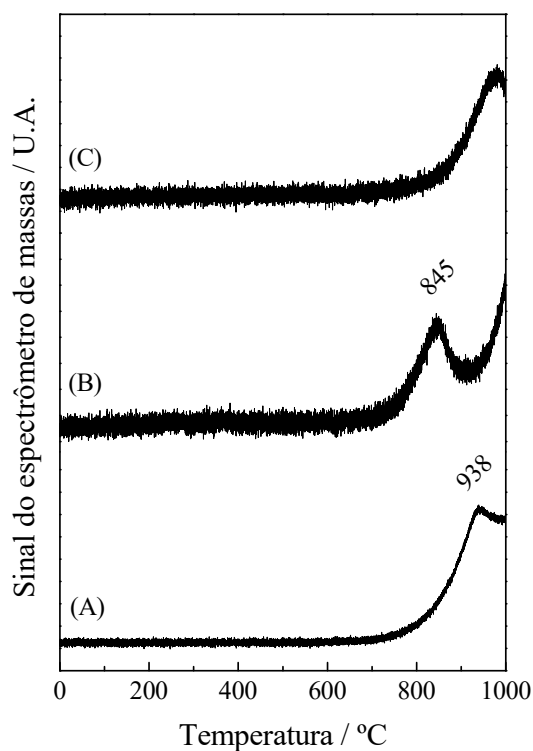


Figura C.1. Perfil de formação do eteno ($m/z = 27$) obtido durante o TPC até 1000 °C das amostras $\text{MoO}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$ (A), $\text{MoO}_3/\text{ZrO}_2$ (B) e MoO_3/MgO (C), empregando taxa de aquecimento de $2,5\text{ }^\circ\text{C min}^{-1}$.

APÊNDICE D

Evolução dos perfis de formação de H₂O e CO durante o TPC realizado a 650 °C por 2 h

A síntese dos catalisadores carbídicos consistiu em aquecer os seus respectivos precursores desde a temperatura ambiente até 650 °C sob uma atmosfera carburante de 20 % (v/v) de CH₄/H₂, empregando-se uma taxa de aquecimento de 2,5 °C min⁻¹. As amostras foram mantidas a 650 °C por um período 2 h. Em seguida, o reator foi resfriado até a temperatura ambiente. A Figura D.1 apresenta os perfis de formação de H₂O (m/z = 18) e CO (m/z = 28) obtidos durante o TPC das amostras MoO₃, MoO₃/Al₂O₃, MoO₃/ZrO₂ e MoO₃/MgO.

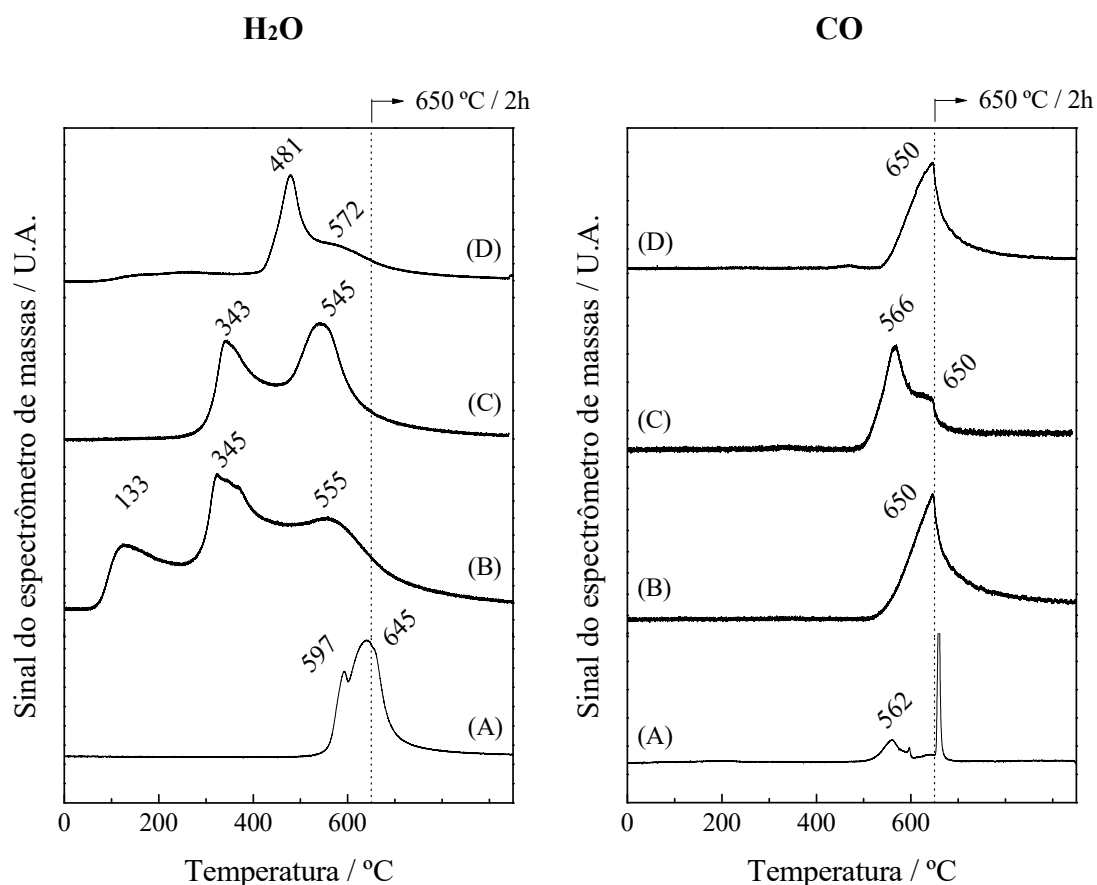


Figura D.1. Perfis de formação de H₂O (m/z = 18) e CO (m/z = 28) obtidos durante o TPC até 650 °C / 2 h das amostras MoO₃ (A), MoO₃/Al₂O₃ (B), MoO₃/ZrO₂ (C) e MoO₃/MgO (D), empregando uma taxa de aquecimento de 2,5 °C min⁻¹.

APÊNDICE E

Caracterizações do catalisador 1,5 % (m/m) Pt/Al₂O₃

A Tabela E.1 mostra que o teor de platina obtido pela técnica de fluorescência de raios X (FRX) está próximo do valor nominal, indicando, assim, que não houve perda de Pt durante o procedimento de impregnação e/ou calcinação.

Tabela E.1. Teor real de platina (Pt) obtido por FRX.

Amostra	Teor real de Pt (% m/m)
Pt/Al ₂ O ₃	1,56

O difratograma de raios X da amostra 1,5 % Pt/Al₂O₃ é apresentado na Figura E.1. Como pode ser observado, somente os picos característicos da γ -Al₂O₃ (ICDD 47-1770) podem ser identificados. Isto sugere que as partículas de platina são muito pequenas e estão bem dispersas sobre o suporte.

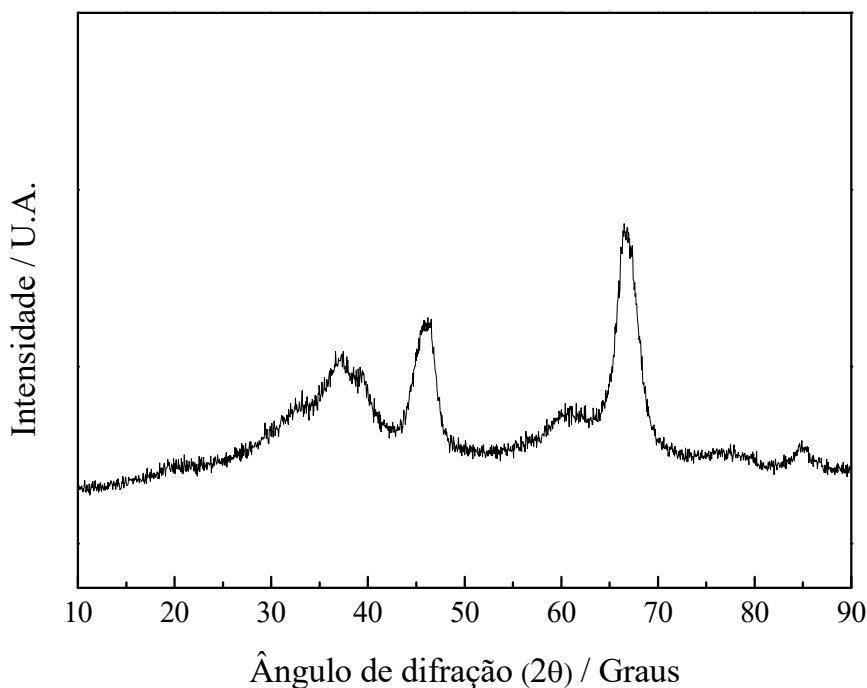


Figura E.1. Difratograma de raios X da amostra 1,5 % Pt/Al₂O₃.

A Tabela E.2 apresenta o valor de área específica e a quantidade de CO quimissorvida para a amostra 1,5 % Pt/Al₂O₃. Observa-se que os poros da alumina não foram bloqueados após os procedimentos de impregnação e calcinação, visto que o valor de área específica foi igual ao do obtido para o suporte puro (Tabela 4.2).

Tabela E.2. Área específica (S_g) e quantidade de CO quimissorvida para a amostra 1,5 % Pt/Al₂O₃.

Amostra	S_g (m² g⁻¹)	Quantidade de CO quimissorvida (μmol g⁻¹)
Pt/Al ₂ O ₃	200	30

APÊNDICE F

Distribuição de produtos vs. tempo de reação

As Figuras F.1 – F.4 apresentam as distribuições de produtos em função do tempo de reação obtidas em diferentes tempos de contato para os catalisadores Mo_2C mássico, $\text{Mo}_2\text{C}/\text{Al}_2\text{O}_3$, $\text{Mo}_2\text{C}/\text{ZrO}_2$ e $\text{Mo}_2\text{C}/\text{MgO}$.

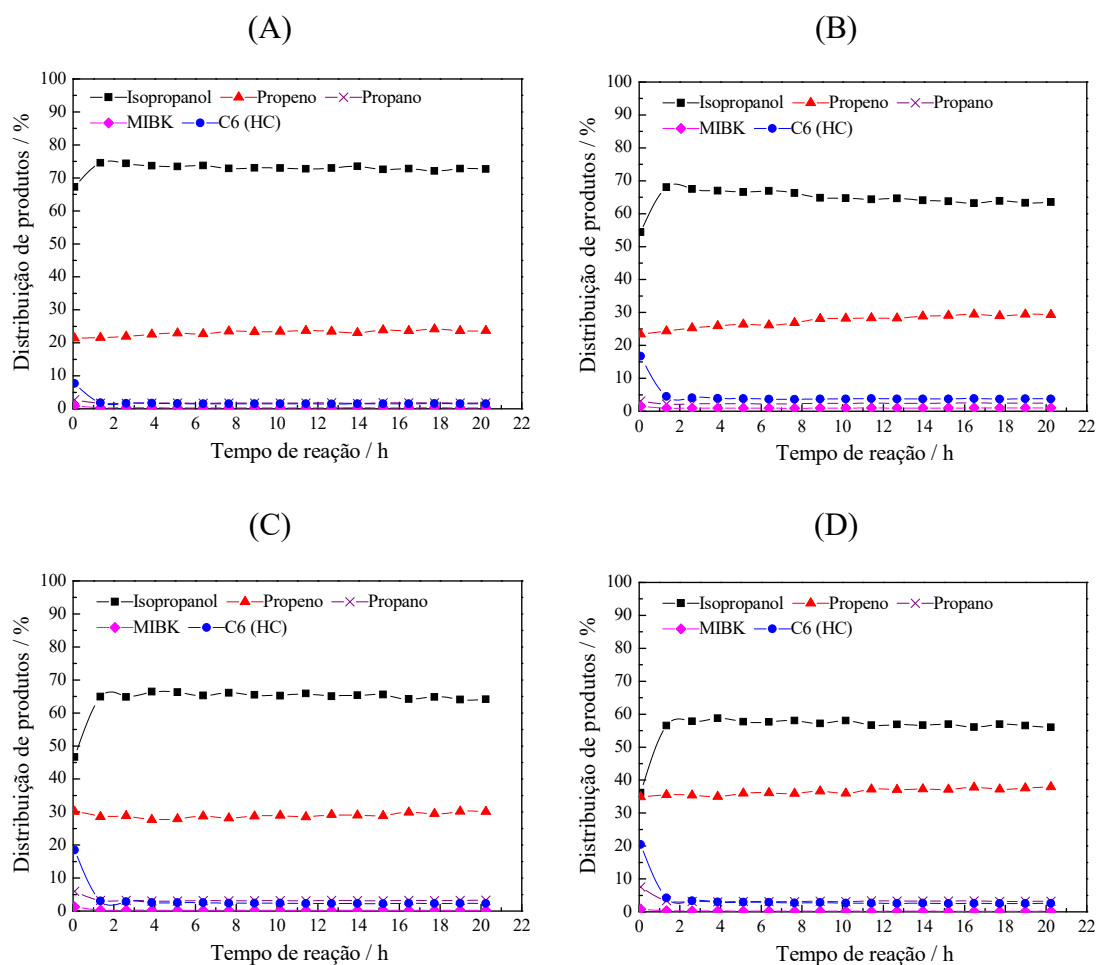


Figura F.1. Distribuição de produtos em função do tempo de reação para o catalisador Mo_2C mássico obtida nos tempos de contato de: 0,025 h (A), 0,05 h (B), 0,10 h (C) e 0,15 h (D) ($T = 200^\circ\text{C}$ e $P = 1\text{ atm}$).

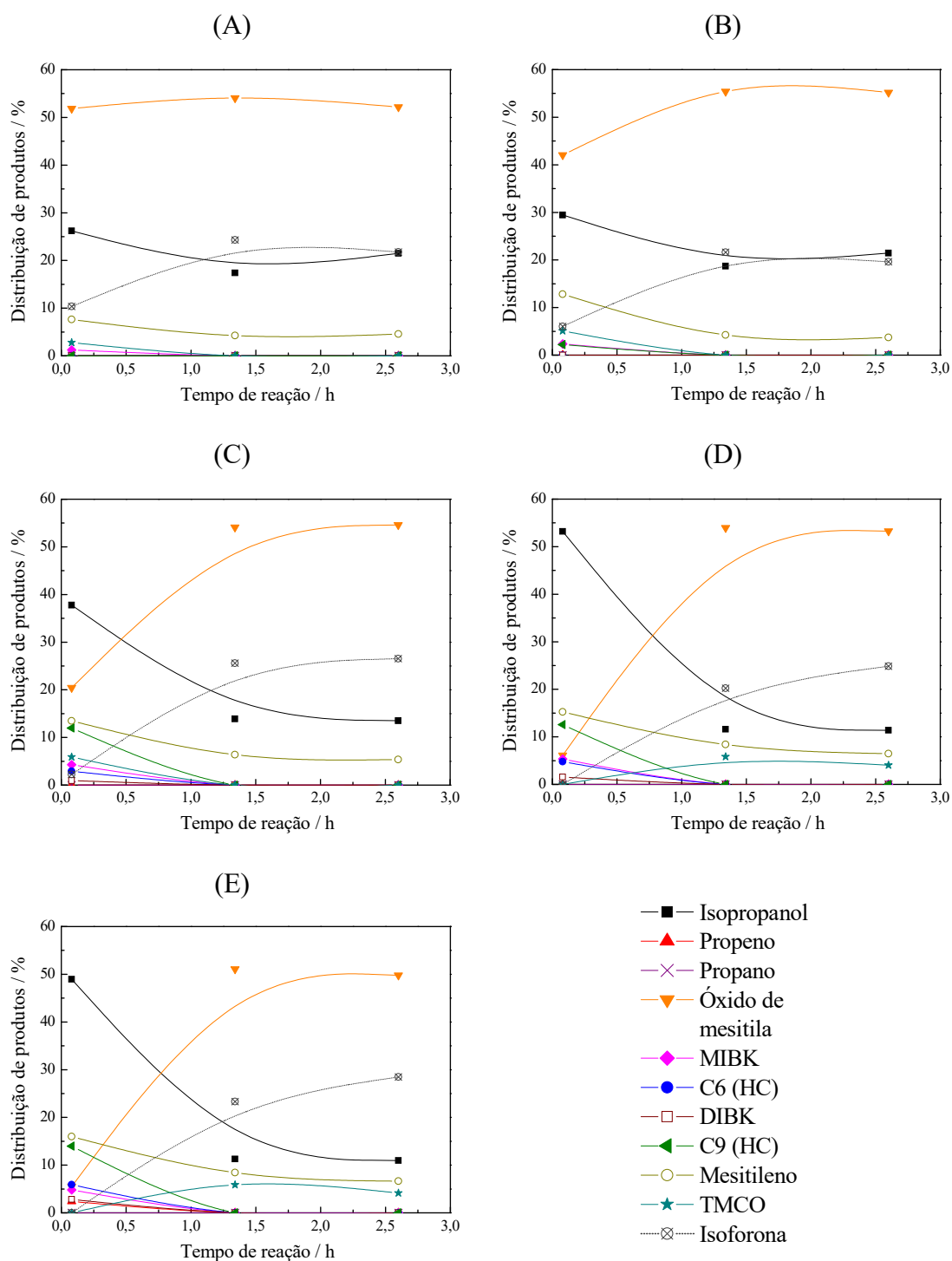


Figura F.2. Distribuição de produtos em função do tempo de reação para o catalisador $\text{Mo}_2\text{C}/\text{Al}_2\text{O}_3$ obtida nos tempos de contato de: 0,025 h (A), 0,05 h (B), 0,10 h (C), 0,15 h (D) e 0,20 h (E) ($T = 200\text{ }^\circ\text{C}$ e $P = 1\text{ atm}$).

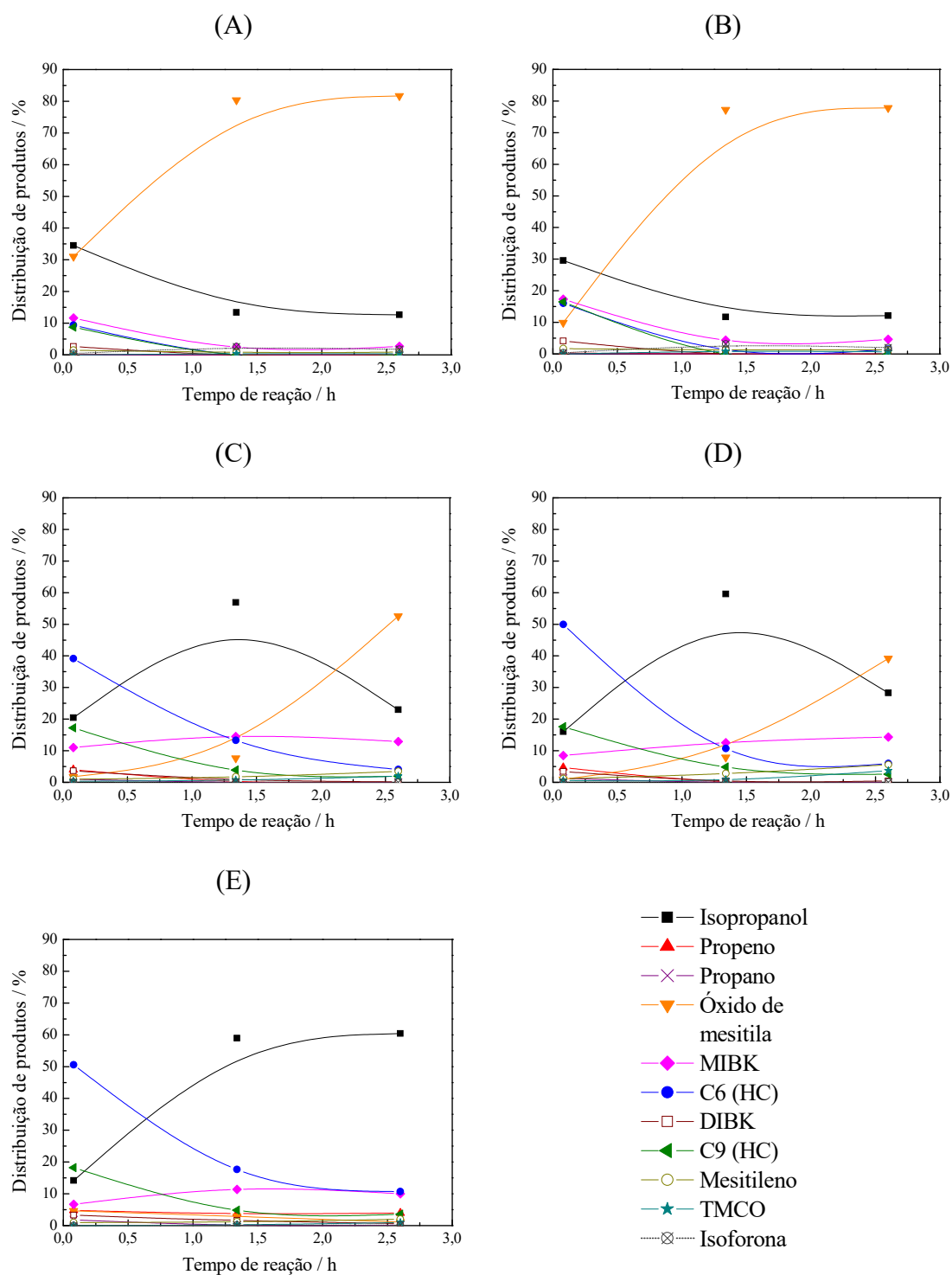


Figura F.3. Distribuição de produtos em função do tempo de reação para o catalisador $\text{Mo}_2\text{C}/\text{ZrO}_2$ obtida nos tempos de contato de: 0,025 h (A), 0,05 h (B), 0,10 h (C), 0,15 h (D) e 0,20 h (E) ($T = 200\text{ °C}$ e $P = 1\text{ atm}$).

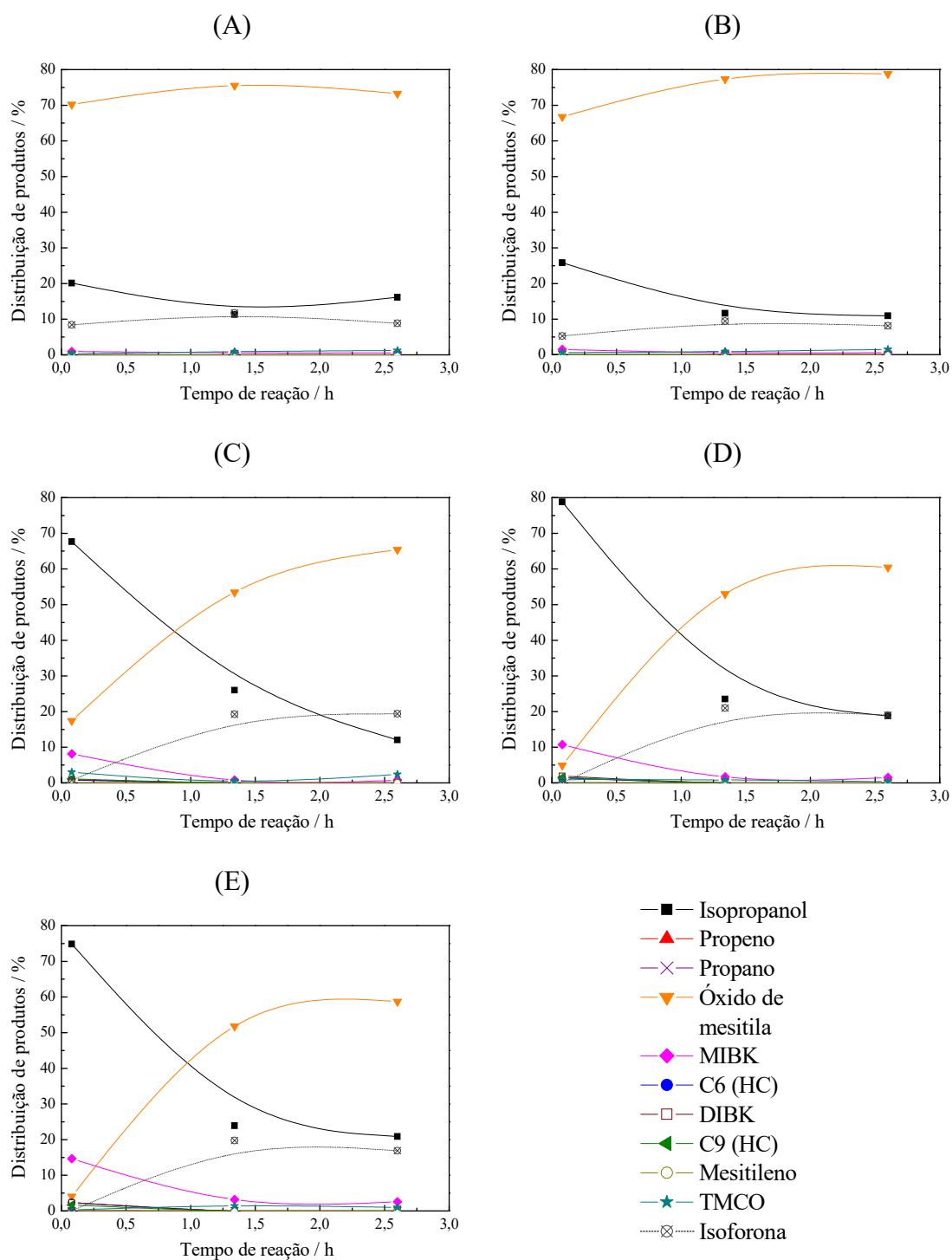


Figura F.4. Distribuição de produtos em função do tempo de reação para o catalisador $\text{Mo}_2\text{C}/\text{MgO}$ obtida nos tempos de contato de: 0,025 h (A), 0,05 h (B), 0,10 h (C), 0,15 h (D) e 0,20 h (E) ($T = 200\text{ }^\circ\text{C}$ e $P = 1\text{ atm}$).

APÊNDICE G

Avaliação difusional

Com o objetivo de se verificar a existência de efeitos difusionais intra e extrapartícula, testes catalíticos preliminares foram realizados empregando o catalisador Mo_2C mássico sintetizado *in situ* via TPC a $650\text{ }^\circ\text{C}$ / 2 h. Na avaliação difusional intrapartícula, variou-se a granulometria do catalisador, sendo a massa (0,240 g) e as condições de temperatura ($200\text{ }^\circ\text{C}$), pressão (1 atm) e tempo de contato (0,10 h) mantidas constantes em ambos os experimentos.

A Figura G.1 apresenta os resultados de conversão de acetona em função do tempo de reação obtidos para os testes catalíticos de avaliação difusional intrapartícula. Como pode ser visto, os valores de conversão foram iguais ao longo das 20 h de reação, indicando que os efeitos difusionais intrapartícula são desprezíveis.

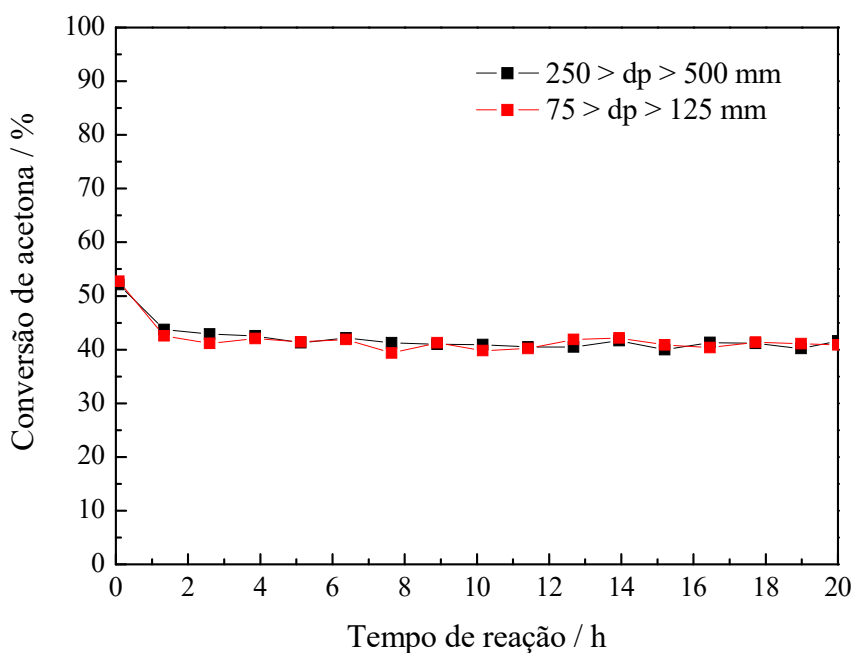


Figura G.1. Conversão de acetona em função do tempo de reação obtida para a avaliação difusional intrapartícula ($T = 200\text{ }^\circ\text{C}$, $P = 1\text{ atm}$ e $W/F_{a0} = 0,10\text{ h}$)

Já na avaliação difusional extrapartícula, a massa de catalisador empregada nos testes foi variada, enquanto que a granulometria ($250 > dp > 500 \mu\text{m}$) e as condições de temperatura ($200\text{ }^{\circ}\text{C}$), pressão (1 atm) e tempo de contato ($0,10\text{ h}$) foram mantidas constantes em ambos os experimentos.

A Figura G.2 apresenta os resultados de conversão de acetona em função do tempo de reação obtidos para os testes catalíticos de avaliação difusional extrapartícula. Assim, como observado na avaliação intrapartícula, os valores de conversão foram iguais ao longo das 20 h de reação, indicando que os efeitos difusionais extrapartícula também são desprezíveis.

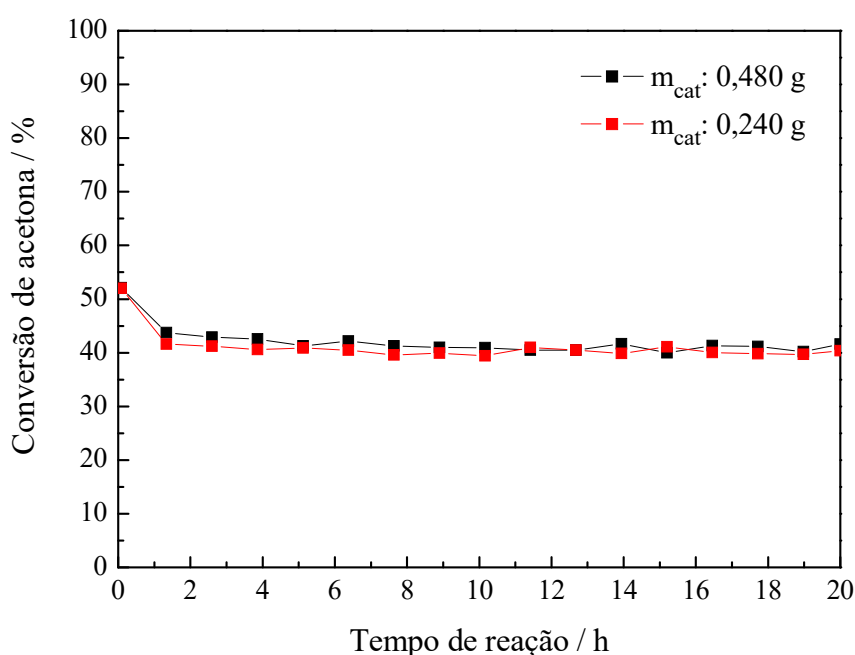


Figura G.2. Conversão de acetona em função do tempo de reação obtida para a avaliação difusional extrapartícula ($T = 200\text{ }^{\circ}\text{C}$, $P = 1\text{ atm}$ e $W/F_{a0} = 0,10\text{ h}$)



Renewable fuel production from hydrolysis of residual biomass using molybdenum carbide-based catalysts: An analytical Py-GC/MS investigation

Marta A. Machado^a, Songbo He^b, Thomas E. Davies^c, K. Seshan^b, Victor Teixeira da Silva^{a,*}

^a Universidade Federal do Rio de Janeiro, Programa de Engenharia Química – COPPE, P.O. Box 68502, 21941-914, RJ, Rio de Janeiro, Brazil

^b Catalytic Processes and Materials, Faculty of Science & Technology, University of Twente, 7500 AE, Enschede, The Netherlands

^c Cardiff Catalysis Institute, School of Chemistry, Cardiff University, Main Building, Park Place, CF10 3AT, Cardiff, United Kingdom

ARTICLE INFO

Keywords:
Renewable fuels
Molybdenum carbide
Hydrolysis
Hydrodeoxygenation
Py-GC/MS

ABSTRACT

Fast hydrolysis of lignocellulosic biomass was studied by using an analytical pyrolyzer coupled with a gas chromatography/mass spectrometry set-up (Py-GC/MS). Under pure H₂ stream, Canadian pinewood was rapidly heated up to 500 °C and the generated vapors passed through a catalytic bed at 500 °C. Experiments were carried out in order to compare the catalytic performance of MoC/Al₂O₃ catalyst to a reference catalyst based on noble metal (1.5 wt.% Pt/Al₂O₃). The effect of different supports (Al₂O₃, ZrO₂ and MgO) on the carbide performance and product formation was investigated. The results showed that the performance of MoC/Al₂O₃ was similar to that of 1.5 wt.% Pt/Al₂O₃. Both of them deoxygenated the hydrolysis vapors and led exclusively to hydrocarbons formation. However, the proportion of aliphatic and aromatic hydrocarbons was different: MoC/Al₂O₃ catalyst produced more aliphatics (57%) than the Pt catalyst. The supports have demonstrated influence on the product distribution. Acidity of the support seems to play an important role in the deoxygenation of the vapors. While there was complete removal of oxygen when MoC/Al₂O₃ and MoC/ZrO₂ were used, the same did not take place for the more basic MoC/MgO catalyst.

1. Introduction

It is a well-known fact that the intensive use of fossil fuels in the last decades has brought about economic, political and environmental concerns. In this way, great technological development efforts are being devoted toward their partial replacement by renewable and economically sustainable energy sources. Considering this, biomass appears as an alternative for producing fuels and chemicals once it has been labeled as the unique available sustainable source of organic carbon. Due to its abundant supply and non-competition with food crops, residual lignocellulosic biomass derived either from agricultural wastes or wood processing has been intensively studied as potential source of renewable biofuels [1,2].

Fast pyrolysis is considered a promising technique for lignocellulosic biomass conversion into liquid fuels. This method is based on thermal decomposition of raw biomass in an oxygen-free atmosphere at moderate temperatures (~500 °C) by using high heating rates (10⁴ °C s⁻¹) and short vapor residence times (< 2 s). The rapid cooling of the generated vapors leads to the formation of a dark brown liquid product, denominated bio-oil, which can reach yields around 70 wt.% [3,4].

Bio-oil is a complex mixture of oxygenated organic molecules with undesired properties such as low energy content, acidity, high viscosity and chemical instability. For instance, the presence of carboxylic acids and carbonyl compounds (aldehydes and ketones) leads to a corrosive nature and instability of the oil, respectively. Thus, the direct application of bio-oil as fuel shows several restrictions [3].

The upgrading of bio-oil can be achieved by reducing its oxygen content via deoxygenation reactions such as decarbonylation, decarboxylation, direct deoxygenation (hydrogenolysis), dealkoxylation, cracking, hydrocracking, hydrogenation, dealkylation, methyl transfer and hydrodeoxygenation reactions. Amongst them, the last one is the preferred route in the upgrading process once the oxygen is removed as H₂O resulting in enhancement of liquid yields and no loss of carbon [5].

In order to promote bio-oil hydrodeoxygenation (HDO), many studies found in the literature make use of traditional hydrotreating catalysts based on sulfides, temperatures around 300–500 °C and an external source of hydrogen [5,6]. The use of sulfides must be avoided because some sulfur can be leached from the active phase and react with the molecules in the feed thus ending up in the final product, which is undesirable. Moreover, sulfur leaching leads to catalyst deactivation. Although noble metal catalysts can be also applied in

* Corresponding author.

E-mail address: victor.teixeira@peq.coppe.ufrj.br (V. Teixeira da Silva).

<http://dx.doi.org/10.1016/j.cattod.2017.06.024>

Received 30 November 2016; Received in revised form 23 May 2017; Accepted 19 June 2017
0920-5861/© 2017 Elsevier B.V. All rights reserved.